



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA CAROLINA CONS BACILLA

OBTENÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM METALOFTALOCIANINAS PARA
A DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E FOTOCATALÍTICA DE CORANTES
ORGÂNICOS

CURITIBA

2018

ANA CAROLINA CONS BACILLA

OBTENÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM METALOFALOCIANINAS PARA
A DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E FOTOCATALÍTICA DE CORANTES
ORGÂNICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química, no
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná

Orientadora: Profa. Dra. Shirley Nakagaki

Colaborador: Prof. Dr. Nagao Kobayashi
(Shinshu University, Japão)

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

B125o

Bacilla, Ana Carolina Cons

Obtenção de sólidos baseados em metalofthalocianinas para a degradação catalítica e fotocatalítica de corantes orgânicos / Ana Carolina Cons Bacilla. – Curitiba, 2018.

169 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientadora: Shirley Nakagaki.

Coorientador: Nagao Kobayashi.

1. Ftalocianina. 2. Porfirina. 3. Óxido de zinco. 4. Oxidação. 5. Degradação oxidativa.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Kobayashi, Nagao. IV. Título.

CDD: 543

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**OBTENÇÃO DE SÓLIDOS BASEADOS EM METALOFTALOCIANINAS
PARA A DEGRADAÇÃO CATALÍTICA E FOTOCATALÍTICA DE
CORANTES ORGÂNICOS**

por

ANA CAROLINA CONS BACILLA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos
Dep. de Química – UFMG


Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de fevereiro de 2018.

Dedico esse trabalho aos Seres de Luz, presentes no plano físico ou não, que tanto me auxiliaram nessa caminhada. Dedico àqueles que me inspiraram e me deram força, que me lembravam diariamente que a Fé e a Coragem são necessárias para alcançarmos os objetivos e resultados desejados.

AGRADECIMENTO

Agradeço inicialmente ao Deus do meu Coração, Deus da minha Compreensão, e a todas as Energias Positivas, Criativas e Construtivas que nos rodeiam, aos meus Mestres e Mentores presentes neste plano ou nos demais, por me proporcionarem a melhor experiência possível, a Vida, e essa oportunidade única de obtenção de conhecimento e enriquecimento nessa caminhada.

Agradeço ainda àqueles sem os quais não estaria aqui, minha mãe Kathi Renate Cons, que desde sempre esteve ao meu lado, sorrindo nos momentos felizes e me dando suporte nos momentos não tão felizes, minha amiga e companheira de vida, que sempre acreditou em mim; e ao meu pai Ciro Bacilla, que sempre me incentivou nos estudos e na vida, aceitando e me incentivando a seguir os caminhos nos quais meus sonhos estão.

Agradeço imensamente à minha “mãe científica”, Prof. Dr. Shirley Nakagaki, com a qual tive a oportunidade de ser orientada desde o segundo ano da faculdade, e durante esses quatro anos de iniciação científica dois anos de mestrado, a senhora me ensinou muitomais do Química,mas também como ser um profissional exemplar e uma pessoa maravilhosa. Assim, não seria pouco em dizer que, quem eu sou profissionalmente de muito veio das sementes que a senhora plantou e confiou a mim.

Agradeço ainda ao Prof. Dr. Nagao Kobayashi por ter confiado em meu trabalho e enviado suas metaloftalocianinas para que pudesse realizar esse presente trabalho, além de ter me aceitado como sua aluna de doutorado em seu laboratório de pesquisa no Japão.

Agradeço à Prof. Dr. Giovana Gioppo Nunes e ao Prof. Dr. Fábio Nunes, por terem aceitado participarem da banca de qualificação e terem realizados avaliações e correções extremamente pertinentes sobre o presente trabalho, auxiliando na sua melhoria e da minha pessoa.

Agradeço ainda ao Prof Dr Eduardo Nicolau dos Santos e novamente ao Prof. Dr. Fábio Nunes, por terem aceitado participar desse momento tão crucial e enriquecedor da defesa.

Agradeço à minha irmã e meu sobrinho, Nicole Cons e Gabriel Cons, por me apoiarem nesse processo, nem que fosse com incentivos a base de batata frita e refrigerante, pois são esses pequenos gestos que se fazem tão

grandiosos em carinho e amor. Agradeço ainda aos que estão mais distantes fisicamente, meu irmão, cunhada e sobrinha, Daniel Ferreira Gebbran, Rosemari Ferreira Gebbran e Andrômeda Ferreira Gebbran, que mesmo separados por um continente, sempre foram motivo de inspiração para essa caminhada chamada vida. Agradeço ainda à Aline Rocio, madrinha de coração a qual esteve presente neste momento, dando suporte e desejando que os dias (ou as madrugadas) fossem produtivos, tranquilos e lindos.

Agradeço ainda aos amigos e colegas do Laboratório de Bioinorgânica, como o Gabriel Kaetan, Kelly Castro, Kátia Westrup, Talita Malewschik, Fernando Coffacci, João Stival, Mateus Bazan, Mayara Inoue, Ângela Silva, Marianne Freitas, Alesandro Bail, Vânia dos Santos, Caroline Ferreira, André Ferrarini, Guilherme Augusto, Everton Henrique, Renaldo Silva, Larrisa Bach, e todos os outros que tanto proporcionaram discussões científicas enriquecedoras e deliciosas risadas, que proporcionaram exemplos a serem seguidos e em muito me auxiliaram em momentos cruciais.

Agradeço aos irmãos de corrente, Daniele Gonçalves, Bruno Martins, Larissa Vosgerau, Vanessa Rafaelly, Joana, Débora Marquesi, Ademildo Correia, Marcos Golçalves, Gladimir Nascimento, Maurício Matras, Adri Alencar, Evelise Barone, Nelly Souza, José Rogério e Fabio Ivasse, que tornaram a caminhada mais leve, mais serena, e com a certeza que com Fé se chega aos lugares de merecimento de cada um. Um agradecimento especial ao Edimario Gonçalves, amigo e orientador de caminhada que, por palavras e atitudes, foi de grande inspiração para seguir o caminho correto, de luz, e sempre se mantendo na Fé, no Amor e na Caridade.

Agradeço à Jade Quoi e as companheiras e amigas do BDNT, Livia Fernandes, Ivin Ies, Mariana Steil, Claudia Castro, Mahyna Siqueira, Stephane Laynez, Fernanda Martins, Suelen Matos, Catherine Stahlschmidt, Tatiana Michaud, Thais Villas, Nicole Ferreira, Adriana Bertelli, Júlia Jacob, Morena Meireles, Ghenifer Emmerick, Even Doris, Gabriela Paim, Caroline Moreira, Vitória Benaci, Larissa Brasil, Eve Ramos e todas as quais tornaram as semanas mais divertidas, e proporcionando um local onde podia ser eu mesma, desabafar sobre os problemas e sobrecargas do dia a dia, e ainda se divertir dançando no ritmo única de cada uma. Agradecimento ainda especial a minha psicóloga, Letícia Lorenzet, que me auxiliou a superar os momentos críticos,

me fez olhar para dentro nos momentos mais necessários, e sempre me lembrou de confiar em mim mesma, principalmente nos momentos que faz isso parecia impossível.

Agradeço ainda àqueles que me auxiliaram e continuam me auxiliando na busca de um sonho futuro, Maria Akemi, Mayara Midori e todos os demais que me orientam, me prepararam, me auxiliaram, me proporcionam explicações e compartilham os sentimentos de correr atrás desse sonho.

Por mais não usual que pareça, agradeço aos meus companheiros felinos, Mestiço, Raj e Filó, seres maravilhosos que preenchem os dias com as pequenas felicidades de chegar em casa e abraçar um gato, ou simplesmente pela companhia ao longo de horas a fio enquanto redigia o presente trabalho. Muito obrigada pela energia e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus amigos do Clã, Artur Bacilla, Phellipe Maragno, Caio Cesar, Rafael Martins, Marcelo Rapaport, Dante Lass, Rodolfo Corrêa, Márcio Guimarães, que de tão sinceros são praticamente minha família de alma. E dentro desse, agradeço às minhas comadres, Ana Julia, Beatriz Roca, Carol Bassani, Micheline Bassani, Naline Voss, Andressa Silva, Thais Cons e Mika Kubo, que me incentivaram, proporcionaram momentos maravilhosos desde 2007, que me incentivam e sempre confiaram em mim. Mais especialmente a alguns dos amigos que estiveram mais presentes durante esse processo do mestrado, à Marianna Woislaw, que sempre acreditou em mim, inclusive nos momentos nos quais nem eu mesma conseguia fazê-lo, que sempre me ajudou a lembrar do meu sonho e a segui-lo. Ao Michel Basso, que sempre me incentivou, sempre falando o que eu precisava escutar, por mais que eu não quisesse, por ser o amigo mais sincero e verdadeiro e por me auxiliar nos momentos mais críticos da minha vida, e, por isso, me ajudar a me manter em pé e seguir em frente. Ao Giancarlo Ferraro, que, do seu modo, sempre se preocupou comigo e demonstrou seu apoio. Ainda àqueles que não estão tão perto fisicamente, como a Giovanna Sandrini e a Luiza Maddalozzo, muito próximas do coração, pessoas que sempre me incentivaram, fosse por exemplo ou por palavras, a enfrentar o medo das mudanças de cabeça erguida, com coragem, e seguir em frente rumo aos sonhos e ao maravilhoso inesperado. Agradecimento especial ainda a Gioavanna Marrone, que tanto esteve ao meu lado durante esse processo. Amiga querida de tantos

momentos, muito obrigada por trazer batatas chips em momentos aleatórios, me tirar de casa pra comer, comemorar junto comigo as conquistas e me amparar (desde 2007) nos momentos mais obscuros.

Por fim, agradeço imensamente ao meu namorado, Bruno Henrique Lattmann, por ser aquele que esteve ao meu lado ao longo de todo esse período, literalmente, desde os momentos de estudos para o ingresso no mestrado, aos almoços de risadas e discussões científicas, aos abraços e colos quando eu precisava de suporte, pelos momentos em que me fez rir de alguma piada sem graça, com o intuito único de me ver sorrir e ficar melhor. Pelo compaheirismo, pelo amor incondicional, por me permitir ser quem eu sou e me incentivar nos meus sonhos e projetos futuros, e ainda por me permitir ser seu suporte tanto quanto você é meu. Muito obrigada.

Sem os citados acima, posso dizer sinceramente, sem os quais seria impossível chegar até aqui.

Meus sinceros agradecimentos.

In Memoriam
Rubens Andrea Cons (Vô Rubens)
Kathe W. Isernhagen Cons (Vó Erika)
Lupe

“翼がないなら走ってくわ行きたいところまで”

“Se não tenho asas, vou então correndo para onde quero ir”

CLAMP

RESUMO

Neste trabalho foi preparado um sólido de ZnO na morfologia de nanobastões (ZnOnano) por meio de síntese em condições solvotérmicas. Tal sólido foi utilizado como *template* para a obtenção de um sólido de nanotubo de sílica (NTS), por meio do recobrimento do ZnOnano com sílica preparada pelo processo sol-gel hidrolítico básico. Os sólidos sintetizados (ZnOnano e NTS), além dos sólidos comerciais óxido de zinco (ZnOc), sílica e sílica funcionalizada com o reagente 3-aminopropiltrietoxissilano (3-APTS), foram utilizados como sólidos suportes inorgânicos para três complexos macrocíclicos, sendo duas octacarboxiftalocianinas de ferro e cobre (FePc e CuPc) e uma manganês porfirina - [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridilporfirina) manganês(III)] (MnP). Os sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas e posteriormente foram avaliados como catalisadores e fotocatalisadores de processos heterogêneos frente a reações de degradação oxidativa do corante industrial verde brilhante (VB) e reações de oxidação do cicloexano. Para as reações de degradação oxidativa, ainda foi avaliada se radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) apresentaram relevância significativa para o processo de oxidação ou não. Nesse estudo foi observado que o complexo FePc apresentou alta atividade catalítica na degradação oxidativa do corante, sem a necessidade de presença de radiação, sugerindo a participação de espécies de ferro de alta valência no processo oxidativo. A atividade (foto)catalítica dos demais sólidos baseados em complexo-suporte aparenta estar relacionada com o *gap* óptico, e ainda com a presença de transições eletrônicas provenientes do complexo, na faixa de radiação específica emitida por cada lâmpada testada (lâmpada halógena, com radiação contínua na faixa do ultravioleta e visível, e lâmpada LED, com radiação na faixa do visível, com máximo de emissão entre 400 e 450 nm). A presença dos radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ aparenta variar não apenas com o tipo do catalisador utilizado, mas também com o tipo de radiação utilizada. Em alguns casos, nenhuma das duas espécies radicalares avaliadas aparenta ser a mais relevante para o processo catalítico. Para as reações de oxidação do cicloexano, foi avaliada apenas as reações assistidas por luz proveniente de lâmpada halógena. Os complexos não imobilizados (FePc, CuPc e MnP) e os sólidos suportes sem presença de complexos (ZnOc e ZnOnano) apresentaram resultados de atividade fotocatalítica inferiores a 2% de rendimento de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona. Porém os sólidos resultantes da imobilização dos complexos em ZnO apresentaram resultados de atividade fotocatalítica relevantes, atingindo até 15% de rendimento para os sólidos contendo os complexos de FePc e MnP imobilizados. Esses resultados sugerem que espécies de alta valência tanto de ferro quanto de manganês possam estar desenvolvendo papel fundamental no processo catalítico, e que a interação complexo-suporte-luz auxilia consideravelmente no processo catalítico. Foi observada ainda uma não usual seletividade para a produção de cetona quando se utilizaram os sólidos imobilizados, seletividade essa atribuída a assistência do suporte na reação fotocatalítica. Tais resultados se mostraram promissores e indicam que os sólidos aqui avaliados apresentam potencial (foto)catalítico tanto para a degradação oxidativa de corantes industriais quanto para a oxidação de substratos orgânicos.

Palavras-chaves: Ftalocianina, Porfirina, Óxido de zinco, Oxidação, Degradação oxidativa, POA, Catálise em fase heterogênea, Fotocatálise.

ABSTRACT

ZnO with nanorods morphology (ZnOnano) was prepared under solvothermal reaction conditions. This solid was used as *template* to obtain a silica nanotube (NTS) prepared by the hydrolytic sol-gel process. The prepared solids (ZnOnano and NTS), besides the commercial solid zinc oxide (ZnOc), silica and functionalized silica (using 3-APTS reagent), were used as inorganic supports for the immobilization of three macrocyclic complexes, a copper and an iron octacarboxyphthalocyanines (CuPc and FePc) and one manganeseporphyrin [5,10,15,20-tetrakis(4-methylpyridyl)porphyrin] manganese(III)] (MnP). The solids were characterized by different techniques and were investigated as catalysts and photocatalysts for heterogeneous process in dye brilliant green (VB) oxidative degradation reaction and in cyclohexane oxidation reaction. For the oxidative degradation, it was also evaluated the relevance of the hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) and superoxide ($\text{O}_2^{\bullet-}$) radicals. The complex FePc showed high catalytic activity in the dye oxidative degradation, without the light assistance (dark conditions), suggesting the participation of ironoxo high valence species in the oxidative process. The (photo)catalytic activity for the solids resulted by the immobilization of the three complexes appears to be related to their optical *band* gap, and yet with the presence of electronic transitions in the range radiation emitted by each tested lamp (halogen lamp, with continuous radiation in the ultravioleta and visible range, and LED lamp, with radiation in visible range, with maximum between 400 and 450 nm) The presence of the $\bullet\text{OH}$ and $\text{O}_2^{\bullet-}$ radical species appears influence the catalytic process not only with the catalyst type (complexes-support) but also with the radiation used. In some cases, none of the radical species appear to be the most relevant species for the catalytic process. For the cyclohexane oxidation reaction, it was evaluated only the reaction assisted by light from halogen lamp. The three complexes (FePc, CuPc and MnP) and the ZnO solids without complexes (ZnOc and ZnOnano) showed photocatalytic activity results less than 2% of conversion of the substrate to the majority products cyclohexanol and cyclohexanone. However, the complex-support solids exhibited relevant photocatalytic activity results, reaching up 15% of conversion for the solids with FePc and MnP. These promising catalytic results suggested that high valence metalloxo species do iron(IV) and manganese(V) can be acting as active catalytic species. Besides that, the interaction complex-support-light probably also contribute to the catalytic process. It was also observed a non usual selectivity of the catalytic reaction to the ketone product when using as catalyst the solids resulting of the immobilization complexes, suggesting the support action in the catalytic mechanism. Such promising catalytic results suggesting that the solids here investigated present potential (photo)catalytic both for oxidative degradation of industrial dyes and for oxidation of organic substrates.

Key-words: Phtalocyanine, Porphyrin, Zinc oxide, Oxidation, Oxidative degradation, AOP, Heterogeneous catalysis, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** A) estrutura química representativa do corante Verde Brilhante (VB) – N,N-dimetilanilina e B) solução aquosa de VB.....27
- Figura 2:** Esquema representativo do processo fotocatalítico oxidativo utilizando como fotocatalisador óxidos semicondutores tais como ZnO e TiO₂ e as possíveis rotas de degradação oxidativa de poluentes orgânicos (P) existentes nesse processo.....28
- Figura 3:** Esquema representativo do processo fotocatalítico oxidativo utilizando como fotocatalisador óxidos semicondutores tais como ZnO e TiO₂ contendo espécies cromóforas tais como metaloporfirinas (MP) e metaloftalocianinas (MPc) ancoradas e as possíveis rotas de degradação oxidativa de poluentes orgânicos (P) existentes nesse processo.....30
- Figura 4:** Estrutura esquemática de A) uma metaloporfirina (MP) e B) de uma metaloftalocianina (MPc), contendo um íon de metal divalente qualquer (M) em sua cavidade.....32
- Figura 5:** Possíveis rotas sintéticas para a produção de MPc, a partir dos precursores a) ftalonitrilas, b) anidridos ftálicos, c) ftalimidas, d) 1,3-diiminoisindolinas e e) ftalanidas. Esquema adaptado de Kobayashi e Mack (2011).....33
- Figura 6:** Estrutura representativa dos compostos macrocíclicos a serem empregados nesse trabalho nas investigações (foto)catalíticas, sendo eles: A) octacarboxiftalocianina ferro(III) (FePc), B) octacarboxiftalocianina cobre(II) (CuPc) e C) [5,10,15,20-tetrakis-(4-metilpiridilporfirina) manganês(III)] (MnP).....36
- Figura 7:** Foto do frasco de reação utilizado para a síntese do sólido ZnOnano, composto de um vaso de teflon, o qual foi inserido dentro de um reator de aço inoxidável, a fim de proporcionar condições solvotérmicas para que a reação ocorresse.....44
- Figura 8:** Esquema representativo da estrutura *core@shell* desejada para o sólido ZnO@SiO₂, no qual o ZnOnano é utilizado como *template* sobre o qual é depositada a camada de sílica gel obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico.....45

Figura 9:	A) Reator para realizar os estudos fotocatalíticos, composto de luva de vidro, agitador magnético e suporte para as lâmpadas. B) Visão em detalhe da distância de 7 cm da lâmpada até a superfície da solução inserida nos frascos de reação (parte azul).....	51
Figura 10:	A) Reator escuro e quatro frascos de reação de capacidade 1,5 mL, os quais são envoltos em papel alumínio e B) inseridos no reator escuro, a fim de minimizar a entrada indesejada de radiação luminosa.....	53
Figura 11:	A) Reator luva de vidro, adaptado para circulação de água para termostatização e B) quatro frascos de reação de capacidade de 1,5 mL inseridos no reator luva de vidro, com incidência de radiação luminosa maximizada sobre o sistema.....	53
Figura 12:	A) difratogramas de raios X dos sólidos de ZnOnano (vermelho), ZnO@SiO ₂ (azul) e NTS (preto). Em B) os mesmos difratogramas são melhor visualizados na região entre 10 e 40 graus em valores de 2θ.....	61
Figura 13:	Difratogramas dos sólidos A) ZnOc, FePc_ZnOc, CuPc_ZnOc, MnP_ZnOc, B) ZnOnano, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOnano e MnP_ZnOnano. Os picos marcados com asteriscos são correspondentes aos picos do suporte de alumínio utilizado para fazer as análises.....	62
Figura 14:	Imagens de MEV A) do sólido ZnOc com escala de imagem de 1 µm e B) do sólido ZnOnano com escala mesma escala de imagem.....	63
Figura 15:	Imagens de MEV do sólido ZnO@SiO ₂ com escala de imagem de 0,5 µm.....	64
Figura 16:	Imagens de MEV do sólido NTS sintetizado a partir do ZnOnano com escala de imagem de 1 µm e B) com escala 0,5 µm, com destaque na formação da morfologia tubular hexagonal, internamente oca.....	65
Figura 17:	Representação esquemática do processo de síntese do NTS a partir do ZnOnano, passando pela estrutura <i>core@shell</i> ZnO@SiO ₂ , o qual foi confirmado a partir das imagens de MEV.....	66

Figura 18:	Mecanismo proposto para a formação de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico básico, esquema adaptado de Nassar (2002).....	66
Figura 19:	Imagens MET dos sólidos A) ZnO _c (escala 1 µm) e B) ZnO _{nano} (escala 1 µm).....	67
Figura 20:	Imagem MET do sólido ZnO@SiO ₂ , em escala de 100 nm. Observa-se uma camada de cor cinza menos intensa ao redor dos nanobastões (de core mais escura), que pode ser atribuída a formação de sílica revestindo o sólido de ZnO.....	68
Figura 21:	Imagem de MET do sólido NTS, em escala de 200 nm obtido após o tratamento do sólido ZnO@SiO ₂ com HCl para a eliminação do <i>template</i> de ZnO _{nano}	69
Figura 22:	Imagens de MET dos sólidos A) FePc_NTS com aparentes aglomerados de FePc ao redor do nanotubo de sílica (escala 200 nm) e B) FePc_sf (escala 200 nm).....	72
Figura 23:	Representação esquemática das propostas de ligação da FePc com a sílica funcionalizada, através da ligação do grupamento NH ₂ da sílica funcionalizada com A) o centro de Fe ³⁺ e B) como grupamento COOH do complexo.....	72
Figura 24:	Imagens de MET dos sólidos: A) FePc_ZnO _c (escala 1 µm) e B) FePc_ZnO _c com ampliação nas imagens dos possíveis agregados de FePc (escala de 200 nm), C) FePc_ZnO _{nano} (escala de 2 µm) e D) FePc_ZnO _{nano} sem aglomerações aparentes como apresentada nos demais sólidos analisados (escala 200 nm).....	75
Figura 25:	Imagens de MET dos sólidos: A) CuPc_ZnO _c (escala 0,5 µm) e B) CuPc_ZnO _c com ampliação nas possíveis aglomerações de CuPc (escala de 100 nm), C) CuPc_ZnO _{nano} (escala de 0,5 µm) e D) CuPc_ZnO _{nano} com ampliação nas possíveis aglomerações de CuPc (escala de 100 nm).....	76
Figura 26:	Imagens de MET dos sólidos: A) MnP_ZnO _c (escala 0,5 µm) e B) MnP_ZnO _c (escala 100 nm), C) MnP_ZnO _{nano} (escala de 1 µm) e D) MnP_ZnO _{nano} (escala 100 nm).....	77

Figura 27:	Estrutura esquemática do aminopropiltrietoxissilano, 3-ATPS (A) e da sílica comercial funcionalizada (B), indicando a ligação química formada entre o 3-ATPS e os grupos silanóis da sílica.....	78
Figura 28:	UVVIS no modo de reflectância dos sólidos ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano, na região entre 350 e 410 nm.....	80
Figura 29:	Espectros de EPR de amostra dos sólidos FePc (preto), FePc_ZnOc (vermelho) e MnP_ZnOc (azul). Todas as análises foram realizadas a 77K.....	82
Figura 30:	Espectro de UVVIS da solução da FePc em DMSO:EtOH (linha preta) e da solução aquosa de CuPc (linha vermelha).....	84
Figura 31:	Gráfico de absorvância <i>versus</i> concentração (AxC) para a determinação do ϵ da banda Q da A) FePc em solução de DMSO:EtOH (688 nm) e B) CuPc em solução aquosa (603 nm).	85
Figura 32:	Espectros de UVVIS das porfirinas base livre (linha preta) e MnP (linha azul), ambos espectros realizados em MeOH.....	85
Figura 33:	Resultados para degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados a base de sílica (FePc_sf, sílica funcionalizada e sílica comercial), seguindo as condições de reação descritas na Tabela 3, sendo as barras em roxo referentes aos experimentos realizados na ausência de luz e as barras em verde referentes aos experimento realizados na presença de lâmpada halógena (radiação ultravioleta próximo e visível).....	92
Figura 34:	Resultados para degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados a base de óxido de zinco (ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) e seus respectivos complexos puros (FePc, CuPc e MnP), seguindo as condições de reação descritas na Tabela 3, sendo as barras em roxo referentes aos experimentos realizados na ausência de luz, as barras em verde referentes aos experimento realizados na presença de lâmpada halógena (radiação ultravioleta próximo e visível) e as barras em azul referentes aos experimentos realizados na presença de radiação LED (radiação visível).....	95

Figura 35:	Espectros de UVVIS das soluções de corante VB antes da reação (linha preta); solução de CuPc (linha vermelha) e solução após reação de degradação oxidativa do VB quando utilizando o CuPc como catalisador (linha azul), na condição de ausência de luz....	96
Figura 36:	Espectros de UVVIS das soluções de corante VB antes da reação (linha preta); solução de MnP (linha vermelha) e solução após reação de degradação oxidativa do VB quando utilizando o MnP como catalisador (linha azul), na condição de presença de lâmpada halógena.....	99
Figura 37:	Espectros de UVVIS no modo de reflectância dos sólidos A) FePc_ZnOc e MnP_ZnOc e B) ZnOc e CuPc_ZnOc, na região entre 350 e 800 nm.....	104
Figura 38:	Representação esquemática das possíveis espécies envolvidas no mecanismo da reação fotocatalítica de degradação de corantes orgânicos promovida por catalisadores a base de ferro(II) ftalocianinas ancoradas à fibras de PAN (adaptação da referência).....	107
Figura 39:	Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\bullet\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$), na ausência de radiação luminosa, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.....	117
Figura 40:	Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\bullet\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$), na presença de radiação proveniente de lâmpada halógena, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.....	119
Figura 41:	Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\bullet\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$), na presença de radiação proveniente de lâmpada LED, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.....	121

Figura 42:	Curvas cinéticas de 0 à 180 min referentes à degradação do corante VB pelo sólido FePc, na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.....	125
Figura 43:	Mecanismo proposto por Maldotti et al. para a oxidação do cicloexeno catalisada por espécies de Fe(III)porfirina. A espécie Fe(III) é reduzida em Fe(II) por meio da irradiação, e então a espécie reduzida interage com o O ₂ para então reagir com o substrato orgânico.....	127
Figura 44:	Curvas cinéticas obtidas na avaliação da reação de degradação oxidativa do corante VB pelo sólido ZnOc, no intervalo de tempo de 0 à 180 min. na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.....	128
Figura 45:	Curvas cinéticas obtidas na avaliação da reação de degradação oxidativa do corante VB pelo sólido FePc_ZnOc, no intervalo de tempo de 0 à 180 min. na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.....	130
Figura 46:	Resultados de rendimento calculado com base no substrato orgânico cicloexano para a oxidação do cicloexano por peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente na presença de radiação proveniente de lâmpada halógena, utilizando como catalisadores os sólidos preparados nesse trabalho (detalhamento das condições de reação estão descritas na Tabela 5).....	131
Figura 47:	Proposta de mecanismo para a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona.....	136
Figura 48:	Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexanol a cicloexanona por manganês(III)porfirinas, imagem adaptada de Tôrre et al.....	138
Figura 49:	Mecanismo proposto para a reação de oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona por di-oxigenio catalisada por ferro(III)porfirina imobilizada em óxido de zinco (ZnO/TPFPPFe(III)Cl), imagem adaptada de Huang et al.....	139

Figura 50:	Gráfico para seletividade para a formação de álcool (cicloexanol) referente aos dados obtidos na Figura 46 e calculados pela Equação 29, segundo as condições experimentais dadas na Tabela 5.....	144
Figura Ap1:	Imagens de MET dos sólidos A) ZnOc com medidas de comprimento e largura (escala 1 μm), B) ZnOnano com medidas de comprimento (escala 2 μm) e C) ZnOnano com medidas de largura (escala 1 μm).....	162
Figura Ap2:	Imagem de MET do sólido ZnO@SiO ₂ em escala 100 nm.....	163
Figura Ap3:	Imagem de MET do sólido NTS em escala 1 μm	163
Figura Ap4:	Imagem de MET do sólido FePc_NTS em escala 100 nm.....	164
Figura Ap5:	Imagem de difração de elétrons obtida a partir da imagem de MET do sólido FePc_sf (Figura 21B), apresentando um perfil de difração característico de materiais amorfos.....	164
Figura Ap6:	Imagem de MET do sólido sílica funcionalizada em escala A) 1 μm e B) 200 nm.....	165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Reagentes e solventes utilizados para a execução deste trabalho.....	40
Tabela 2:	Equipamentos de pequeno porte utilizados para a execução deste trabalho.....	43
Tabela 3:	Condições experimentais para as reações de (foto)catálise: 1 h de reação, concentração de VB $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa, concentração de sólido catalisador $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$ mmol de complexo) e temperatura ambiente.....	54
Tabela 4:	Condições experimentais para as reação de (foto)catálise com adição de sequestrantes de radicais, com 1 h de reação, concentração de VB $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa, concentração de sólido catalisador $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$ mmol de complexo) e temperatura ambiente.....	56
Tabela 5:	Condições de reação para reações de fotocatálise de oxidação de cicloexano, com radiação proveniente da lâmpada halógena, 1 h de reação e proporção molar catalisador:oxidante:substrato de 1:100:1000.....	59
Tabela 6:	Observação, por meio das imagens de MET, de aglomerados de compostos macrocíclicos nos sólidos preparados.....	77
Tabela 7:	Dados de porcentagem (m/m) de elementos C, H e N obtidos por análise elementar para os sólidos: sílica comercial e sílica comercial após a funcionalização com 3-APTS.....	78
Tabela 8:	Valores de <i>gap</i> óptico obtidos por meio dos espectros de UVVIS de amostras sólidos no modo reflectância.....	80
Tabela 9:	Valores de ϵ obtido por meio da linearização do gráfico de absorbância <i>versus</i> concentração (AxC) para os complexos FePc e CuPc e valor de ϵ para a MnP obtido previamente por demais integrantes do grupo de pesquisa.....	86
Tabela 10:	Dados de <i>loading</i> e de porcentagem de imobilização dos complexos estudados para os sólidos FePc_NTS, FePc_sc, FePc_sf, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano.....	88

Tabela 11: Possíveis espécies radicalares estudadas e relevantes no processo de degradação oxidativa do corante VB quando utilizados os sólidos preparados.....	124
--	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACN	–	Acetonitrila
AM	–	Corante orgânico Azul de Metileno
A ₀	–	Absorbância inicial do corante
A _f	–	Absorbância final do corante, após a degradação oxidativa
bc	–	Banda de condução
bv	–	Banda de valência
BQ	–	1,4-benzoquinona
C-exano	–	Cicloexano
CME/UFPR	–	Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná
CG	–	Cromatografia gasosa
CHN	–	Análise elementar
C-ol	–	Cicloexanol
C-ona	–	Cicloexanona
CuPc	–	Octacarboxifalocianina cobre(II)
CuPc_ZnOc	–	CuPc imobilizada em ZnOc
CuPc_ZnOnano	–	CuPc imobilizada em ZnOnano
C ₀	–	Concentração inicial do corante
C _f	–	Concentração final do corante, após a reação
DCM	–	Diclorometano
DDVP	–	2,2-diclorovinil dimetilfosfato (C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P)
DMF	–	N,N-dimetilformamida
DMSO	–	Dimetilsulfóxido
DMSO:EtOH	–	Mistura de solventes DMSO e EtOH 1:1 (v/v)
DRX	–	Difratometria de raios X
DQUI/UFPR	–	Departamento de Química na Universidade Federal do Paraná
e ⁻	–	Elétrons
EtOH	–	Etanol
FePc	–	Octacarboxifalocianina ferro(III)
FePc_s	–	FePc imobilizada em sílica comercial

FePc_sf	–	FePc imobilizada em sílica funcionalizada
FePc_NTS	–	FePc imobilizada em NTS
FePc_ZnOc	–	FePc imobilizada em ZnOc
FePc_ZnOnano	–	FePc imobilizada em ZnOnano
h^+	–	Vacâncias
HOMO	–	Orbital molecular ocupado de maior energia (Highest occupied molecular orbital)
hu	–	Fóton de radiação eletromagnética
ICP-OES	–	Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
i-PrOH	–	Álcool isopropílico
LED	–	Diodo emissor de luz
LUMO	–	Orbital molecular desocupado de menor energia (Lowest unoccupied molecular orbital)
m	–	Massa
M	–	Íon de metal divalente ou trivalente
MeOH	–	Metanol
MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
MnP	–	[5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridilporfirina) manganês(III)]
MnP_ZnOc	–	MnP imobilizada em ZnOc
MnP_ZnOnano	–	MnP imobilizada em ZnOnano
MP	–	Metaloporfirina
MPc	–	Metaloftalocianina
NTS	–	Nanotubos de sílica
P	–	Poluente orgânico
P^+	–	Cátion de poluente orgânico
$P^{\bullet+}$	–	Radical catiônico de poluente orgânico
PI	–	Padrão interno
POA	–	Processos oxidativos avançados
P. ox.	–	Produto de degradação oxidativa
TEOS	–	Tetraetil ortosilicato
TPP	–	Tetrafenil porfirina

UV	–	Radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta
UVVIS	–	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível
V	–	Volume
Vis	–	Radiação eletromagnética na faixa do visível
VB	–	Corante orgânico Verde Brilhante
ZnOc	–	Óxido de zinco comercial
ZnOnano	–	Óxido de zinco com morfologia de nanobastões
ZnO@SiO ₂	–	Estrutura <i>core@shell</i> na qual o ZnO é o <i>core</i> (caroço, <i>template</i>) e o SiO ₂ é o <i>shell</i> (cobertura, revestimento).
•OH	–	Radical hidroxila
O ₂ ^{•-}	–	Radical superóxido
¹ O ₂ ¹ (Δ)	–	Oxigênio singlete
3-ATPS	–	3-aminopropiltietoxisilano
% oxidação	–	Porcentagem de degradação oxidativa
ε	–	Absortividade molar (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

eV	– Eletron volt
g	– Masssa (grama)
h	– Hora
L	– Litro
mg	– Miligrama
mg L ⁻¹	– Miligrama por litro
min	– Minutos
mL	– Mililitro
mol	– Quantidade de matéria (mol)
mol L ⁻¹	– Mol por litro
rpm	– Rotações por minuto
μL	– Microlitro
°C	– Graus Celsius
°C min ⁻¹	– Graus Celsius por minuto

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	27
2.	OBJETIVOS.....	39
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	39
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1.	GENERALIDADES.....	40
3.1.1.	Materiais.....	40
3.1.2.	Análises instrumentais, equipamentos e instrumentação.....	41
3.2.	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	43
3.2.1.	Preparação do sólido óxido de zinco com morfologia de nanobastões (ZnOnano).....	43
3.2.2.	Preparação do sólido híbrido em estrutura <i>core@shell</i> de ZnOnano e sílica (ZnO@SiO ₂).....	44
3.2.3.	Preparação do sólido nanotubo de sílica (NTS).....	45
3.2.4.	Funcionalização da sílica.....	46
3.2.5.	Imobilização de FePc nos sólidos preparados.....	46
3.2.6.	Imobilização de CuPc nos sólidos preparados.....	47
3.2.7.	Imobilização de MnO nos sólidos preparados.....	48
3.2.8.	Caracterização dos sólidos preparados.....	48
3.3.	DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) DOS COMPLEXOS FePc E CuPc.....	49
3.4.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS PREPARADOS NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB).....	50
3.5.	AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ESPÉCIES RADICALARES NA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB) POR MEIO DO USO DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS.....	55
3.6.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CINÉTICA NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB).....	57
3.7.	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS COMPOSTOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO.....	58

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS PREPARADOS.....	60
4.2.	DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) DOS COMPLEXOS FePc E CuPc.....	84
4.3.	IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NOS SÓLIDOS PREPARADOS.....	87
4.4.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS PREPARADOS A PARTIR DA IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS EM DIFERENTES SUPORTES NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE.....	92
4.4.1.	Suporte sílica e sílica funcionalizada.....	92
4.4.2.	Suporte de ZnO.....	94
4.4.3.	Avaliação dos complexos imobilizados.....	100
4.5.	AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ESPÉCIES RADICALARES NA REAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE POR MEIO DO USO DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS.....	114
4.6.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CINÉTICA NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB).....	125
4.7.	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO.....	131
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	147
	REFERÊNCIAS.....	154
	APÊNCIDE 1: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	161
	ANEXOS.....	166
	ANEXO 1: ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED.....	166
	ANEXO 2: DISCIPLINAS CURSADAS.....	167
	ANEXO 3: ARTIGOS PUBLICADOS.....	168
	ANEXO 4: APRESENTAÇÃO DE TRABALHO.....	169

1. INTRODUÇÃO

Diversas indústrias como, por exemplo, a têxtil, a alimentícia, a de cosméticos, a papelreira, dentre outras, descartam de maneira apropriada ou não diferentes tipos de resíduos, tais como corantes, que são prejudiciais ao meio ambiente e, em última, instância ao ser humano [1,2].

Um dos corantes mais amplamente utilizados tanto na indústria têxtil quanto para fins veterinários e farmacológicos [3] é o Verde Brilhante (VB) [4], um composto orgânico catiônico (Figura 1) [1,3].

A grande problemática relacionada ao uso desse e de outros compostos semelhantes está atrelada à sua baixa fixação, por exemplo, em tecidos quando utilizado como corante. Estima-se que cerca de 30% de todo o VB usado na indústria têxtil não é fixado e por fim é descartado como efluente [3]. Além disso, apesar de seu uso farmacêutico ser muito difundido, por exemplo, como agente dermatológico, medicamento veterinário e até como aditivo na alimentação de aves para inibir a propagação de mofo, parasitas intestinais e fungos [3], recentemente foi reportado que tal composto pode ser nocivo aos seres vivos, sendo um composto hipersensibilizante e carcinogênico [5], o que agrava ainda mais sua presença em corpos hídricos pelo descarte incorreto.

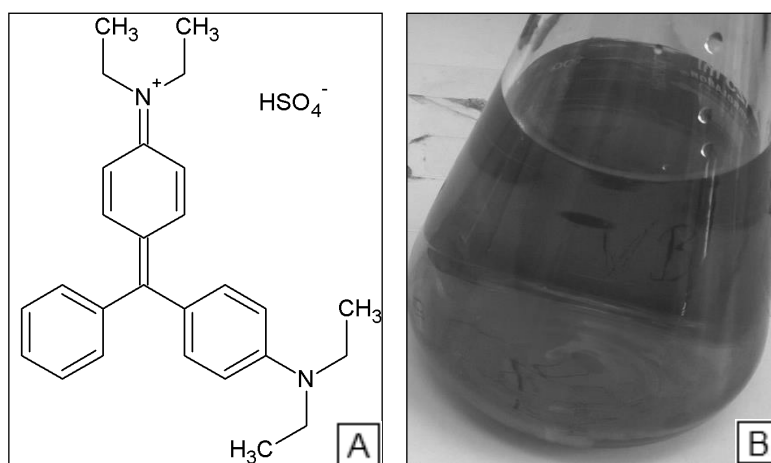


Figura 1: A) estrutura química representativa do corante Verde Brilhante (VB) – N,N-dimetilanilina [6] e B) solução aquosa de VB.

Por conta da grande quantidade de efluentes contendo VB que necessitam ser tratados de forma mais eficiente possível, a fim de impedir que tal composto polua os corpos hídricos e prejudique o meio ambiente; diversos estudos na literatura têm relatado tentativas de se estabelecer métodos de degradação desse e diversos outros corantes industriais amplamente utilizados [3-10].

Observa-se nos últimos anos esforços tanto da academia quanto da indústria no aperfeiçoamento dos processos de tratamento de resíduos contendo diferentes corantes [10-21]. Esses esforços envolvem processos de adsorção e de degradação oxidativa, que se baseiam em diferentes técnicas; dentre elas podem ser citadas adsorção física, coagulação, biodegradação, degradação química e fotoquímica, processos oxidativos avançados (POA), entre outros [21,22].

Os POA vêm sendo amplamente estudados para a degradação oxidativa de diversos poluentes orgânicos [13,21-25], uma vez que podem ser realizados com o aproveitamento da luz solar e sob condições brandas de reação, tais como baixas temperaturas e pressões [24].

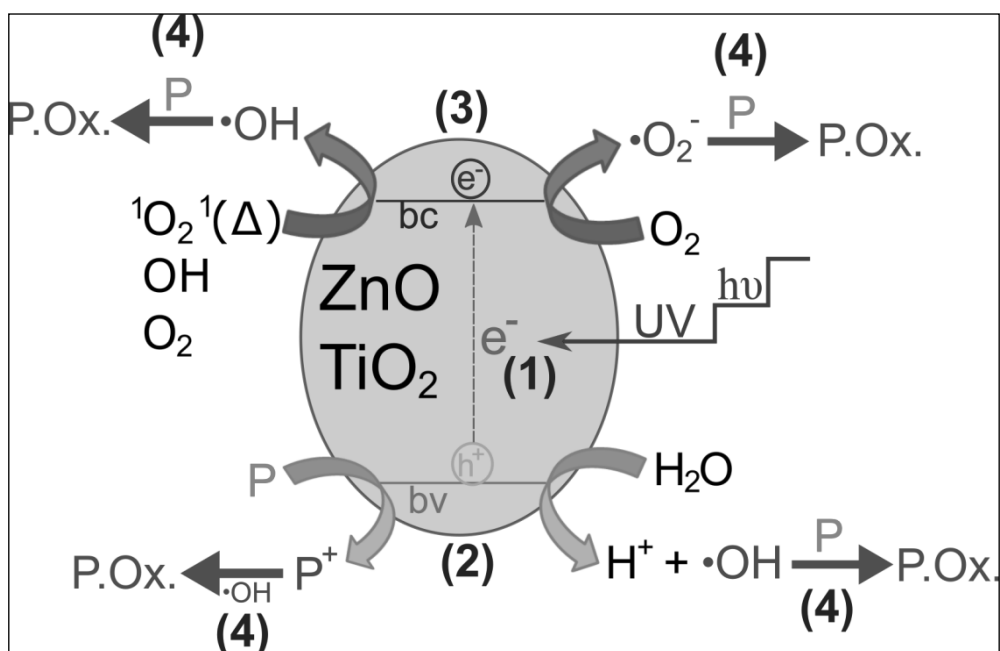


Figura 2: Esquema representativo do processo fotocatalítico oxidativo utilizando como fotocatalisador óxidos semicondutores tais como ZnO e TiO₂ e as possíveis rotas de degradação oxidativa de poluentes orgânicos (P) existentes nesse processo.

Dentre os POA, um dos processos mais estudados é o fotocatalítico. Nesse processo, espécies semicondutoras tais como os sólidos de TiO_2 , ZnO , CdS , dentre outros, são utilizados como fotocatalisadores de fase heterogênea; que quando expostos à radiação luminosa são capazes de produzir espécies radicalares reativas, tais como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$); que são altamente oxidantes, capazes de oxidar os poluentes orgânicos [23,24], como representado na Figura 2.

O esquema representado na Figura 2 pode ser descrito pelas seguintes etapas:

- (1) incidência de radiação na faixa ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético (aproximadamente 3,0 eV ou 415 nm) promove a excitação dos elétrons (e^-) presentes na banda de valência (**bv**) para a banda de condução (**bc**) do semicondutor, gerando vacâncias (h^+) na **bv** e populando a **bc** com e^- [7];
- (2) as h^+ têm capacidade de oxidar a H_2O presente no meio levando as espécies H^+ e ao radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), além de poder oxidar diretamente o poluente orgânico (**P**) [7];
- (3) os e^- têm por sua vez a capacidade de reduzir o O_2 do ar à espécie radicalar de oxigênio $\text{O}_2^{\bullet-}$ [7], além de poder reduzir o próprio O_2 e outras espécies tais como OH^- e $^1\text{O}_2$ (Δ) e $\bullet\text{OH}$ [13] e, finalmente,
- (4) as espécies radicalares geradas ($\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$) podem reagir com a espécie **P** e com o P^+ a fim de gerar o produto de oxidação (**P. Ox.**) [7,13].

No entanto, a faixa de absorção de radiação nesses compostos é limitada à radiação ultravioleta, o que restringe o uso desses compostos quando se deseja empregar a radiação solar como fonte de radiação renovável e ambientalmente correta.

A fim de solucionar tal limitação, estudos recentes mostram que a dopagem de espécies semicondutores com diferentes substâncias têm ampliado a faixa de absorção de luz para a faixa ultravioleta e visível, melhorando os resultados de degradação por oxidação e mineralização de poluentes orgânicos [13,26].

Exemplos de tais substâncias são metais de transição ou complexos diversos, que podem, agir como espécies cromóforas, tais como sais de metais de transição e complexos diversos como, por exemplo, espécies macrocíclicas como as metaloporfirinas (MP) e as metaloftalocianinas (MPc) [13,26,27].

É citado na literatura que tais dopagens podem não apenas ampliar a possível faixa de radiação utilizável, mas também aumenta a produção de espécies radicalares reativas, como ilustrada na Figura 3.

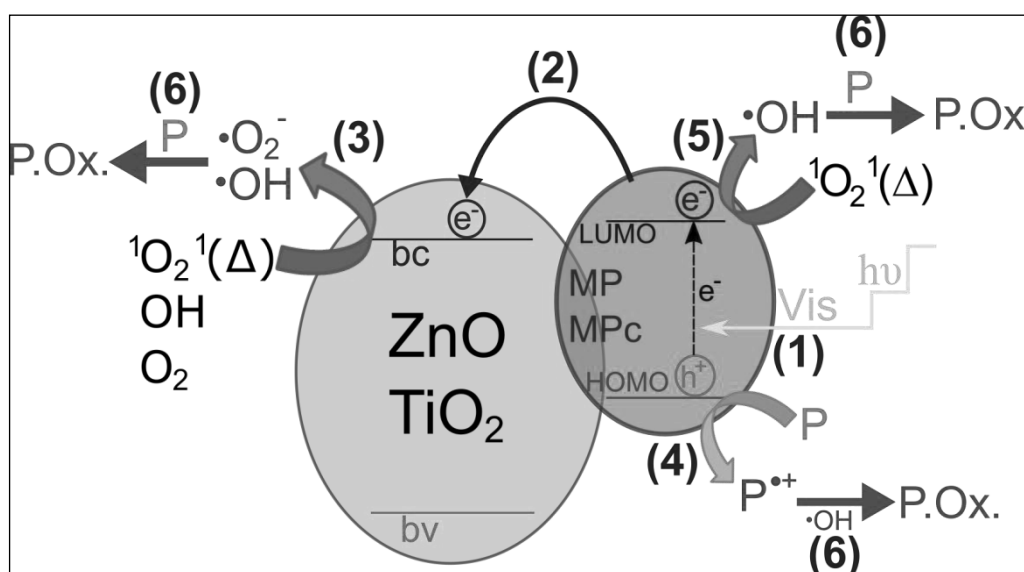


Figura 3: Esquema representativo do processo fotocatalítico oxidativo utilizando como fotocatalisador óxidos semicondutores tais como ZnO e TiO₂ contendo espécies cromóforas tais como metaloporfirinas (MP) e metaloftalocianinas (MPc) ancoradas e as possíveis rotas de degradação oxidativa de poluentes orgânicos (P) existentes nesse processo.

Neste caso, após o ancoramento de espécies cromóforas, além do semicondutor manter suas possíveis rotas individuais (Figura 2), novas rotas para a degradação oxidativa se tornam possíveis, tais como:

(1) incidência de radiação na faixa visível (Vis) do espectro eletromagnético (entre 400 nm e 800 nm, dependendo da espécie cromófora utilizada) promove a excitação dos e^- presentes no **HOMO** para **LUMO** do cromóforo, gerando h^+ no **HOMO** e populando o **LUMO** com e^- [13,27];

- (2) conforme os níveis energéticos do **LUMO** do cromóforo e da **bc** do semiconductor, os e^- do **LUMO** podem ser injetados na **bc** [13,27];
- (3) essa maior população de e^- na **bc** aumenta a possibilidade dos processos de redução das espécies O_2 , OH^- e 1O_2 (Δ), gerando assim uma maior quantidade de $\bullet OH$ [13,27];
- (4) as h^+ presentes no **HOMO** do cromóforo podem oxidar o **P** [13,27];
- (5) os e^- no **LUMO** da espécie cromófora podem reduzir espécies como o 1O_2 (Δ) à $\bullet OH$ e, finalmente
- (6) as espécies radicalares geradas ($\bullet OH$ e $O_2^{\bullet -}$) podem reagir com o **P** e com o P^+ a fim de gerar o **P. Ox** [7,13].

Assim, com o ancoramento de espécies cromóforas, como por exemplo, as MPc e MP, aos sólidos semicondutores, o processo de fotocatalise por meio de POA pode se tornar ainda mais atraente, uma vez que pode fazer uso de luz solar, que é uma fonte de energia limpa [13], uso de condições brandas de reação, como baixas temperaturas e pressões [24] e ainda, possibilitar a completa mineralização dos poluentes [13,21,26,28].

Desde a sua síntese na década de 30 por Linstead e Robertson, ftalocianinas (Pc) começaram a ser estudados como corantes [29] e, com o tempo, na exploração das suas propriedades excepcionais como geração de oxigênio singlete e propriedades redox [30]. O entendimento de tais propriedades permitiu propor novos usos tecnológicos para as ftalocianinas como na terapia fotodinâmica, nos biosensores, na produção de células fotovoltaicas sensibilizadas por corantes, em materiais semicondutores, como catalisadores e fotocatalisadores para reações de oxidação e redução, dentre diversos outros [29-32].

As metaloftalocianinas (MPc) (Figura 4A) são macrocíclicos estruturalmente semelhantes às metaloporfirinas (MP) (Figura 4B) que são encontradas em seres vivos nos sítios ativos de enzima [31] responsáveis por diversos tipos de reação catalíticas, como, por exemplo, as oxidações aeróbicas; sendo um exemplo clássico dessas enzimas a família de enzimas dependentes de metaloporfirinas naturais, denominada de citocromo P-450 [33].

Apesar de sua semelhança estrutural, as rotas para as sínteses das MP e MPc se diferenciam.

Para as MP são reportados na literatura diferentes métodos de síntese, tais como o método de Adler-Longo, no qual basicamente se reage benzaldeído e pirrol em refluxo com ácido propiônico, no qual é comumente utilizado para a obtenção da tetrafenil porfirina (TPP) e seus derivados (inclusive os de baixa simetria) [34-37]; e o método de Lindsey, o qual consiste basicamente da reação de pirrol e benzaldeído mediante a ação de um catalisador ácido, levando a formação do macrociclo profirinogênio, seguido da oxidação desse macrociclo envolvendo também um segundo catalisador, resultando assim em diferentes porfirinas dependendo do aldeído usado, assim como das quantidades de aldeído/pirrol empregadas [34,36,38-41].

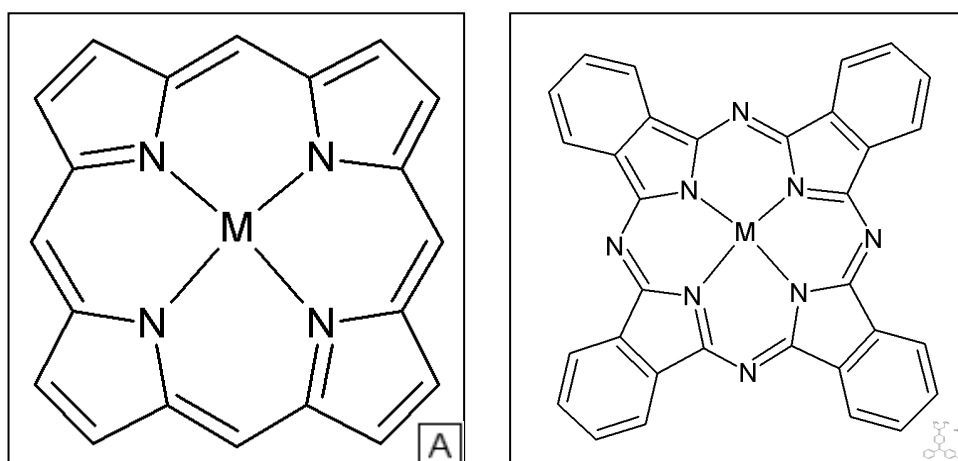


Figura 4: Estrutura esquemática de A) uma metaloporfirina (MP) e B) uma metalofteralocianina (MPc), contendo um íon de metal divalente qualquer (M) em sua cavidade.

De forma geral, a síntese de porfirinas pode demandar diversas etapas, dependendo principalmente da quantidade e tipos de grupos substituintes desejados no macrociclo final, sendo sempre necessária uma purificação posterior para a separação da porfirina preparada dos subprodutos pirrólicos e possíveis compostos de redução, como clorinas [34]. Dependendo da metodologia empregada, os rendimentos sintéticos também podem variar consideravelmente (entre 1% a 68%) [34,36,39]. Além disso, para se obter a MP é necessário também uma etapa posterior ao processo de preparação e

purificação do ligante, visando metalar o ligante porfirina com o íon de metal desejado [42,43].

As MPc, por sua vez, podem ser sintetizadas apenas com um reagente de partida, podendo esse ser compostos de ftalonitrilas, anidridos ftálicos, ftalamidas, dentre outros (Figura 5) [29]. Além disso, diferentemente das metaloporfirinas, a metalação do ligante pode ser realizada concomitantemente com a síntese da ftalocianina (Figura 5) [29,44], minimizando as etapas de síntese e de purificação bem como de produção de subprodutos, diminuindo os custos de síntese em relação às MP [29,31].

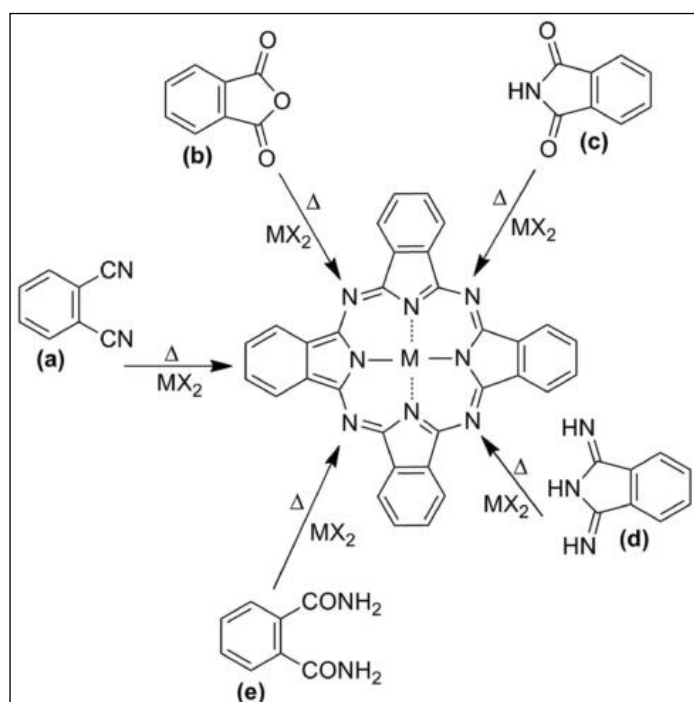


Figura 5: Possíveis rotas sintéticas para a produção de MPc, a partir dos precursores a) ftalonitrilas, b) anidridos ftálicos, c) ftalimidas, d) 1,3-diiminoisoindolinas e e) ftalanidas. Esquema adaptado de Kobayashi e Mack (2011) [29].

Assim, por sua similaridade estrutural com as MP, facilidade sintética, custo baixo de síntese e estabilidade química e térmica, recentemente as MPc se tornaram alvo de diversos estudos nos quais as metaloporfirinas tradicionalmente estão envolvidas como, por exemplo, investigação da sua atividade como catalisador em reações diversas de oxidação [31].

A oxidação de substratos orgânicos apresenta grande importância industrial uma vez que essas reações são necessárias para produção de muitos compostos de ampla utilização para a obtenção de diversos produtos de relevância na sociedade moderna atual [45], desde polímeros até fármacos [46]. Não apenas a simples oxidação de substratos é amplamente estudada, mas sim sua oxidação seletiva [47,48], afim de maximar a produção dos produtos desejados [49]. O uso de condições de reações brandas, como temperaturas e pressões ambientes e o uso de O₂ molecular como oxidante também são estudados, a fim de proporcionar condições mais ambientalmente corretas [45,50,51] e menor gastos energéticos [52].

O cicloexano é amplamente estudado como substrato orgânico alvo de sistemas catalíticos de oxidação, uma vez que seus produtos majoritários de oxidação (cicloexanol e cicloexanona) são utilizados na indústria como reagentes para a produção de fibras sintética [47], polímeros de grande demanda como os nylon-66 e nylon-6 [49,52-54], herbicidas, pesticidas, fármacos [54], além de poderem ser utilizados como solventes e até estabilizantes de emulsões de sabões e detergentes [52,53].

A oxidação do cicloexano, porém, demanda muitas vezes o uso de condições menos brandas de reação para ativar as ligações inertes C-H, o que por sua vez pode levar a uma queda de seletividade dos produtos de oxidação [48]. Assim, a busca por catalisadores que sejam seletivos e sejam capazes de ativar tal ligação incentiva as pesquisas nesta área [48,52].

MP são amplamente estudadas como catalisadores de oxidação uma vez que podem mimetizar a atividade catalítica do citocromo P-450 [31,35,45,48,55,56], que são enzimas que contêm como centro prostético uma ferroporfirina [57] denominada Protoporfirina IX [58,59], que são responsáveis por reações de oxidação seletivas e eficientes nos organismos vivos, relevantes no contexto da eliminação de espécies xenobióticas [56].

As MPc, apesar de serem puramente sintéticas, por apresentar estrutura química e propriedades semelhantes às MP, são também estudadas como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos [31].

Além de serem utilizadas como catalisadores em reações de oxidação, as MP e MPc vêm sendo estudadas mais recentemente como catalisadores para a degradação de poluentes orgânicos provenientes de diversas indústria,

que, em muitos casos, são descartados em corpos hídrico sem prévio tratamento.

A degradação oxidativa de poluentes orgânicos tais como corantes como o VB (Figura 1) e o Azul de Metileno (AM) e de inseticidas, como os 2,2-diclorovinil dimetilfosfato (DDVP), por meio de POA, é um exemplo dessas pesquisas [6,7,10,13,60].

A literatura apresenta amplo relato do uso de MP e de MPc, tanto como catalisadores de fase homogênea (quando o catalisador está na mesma fase que os demais componentes da reação) quanto como catalisadores de fase heterogênea (quando o catalisador está em fase diferente dos demais componentes da reação), para a degradação de diferentes corantes e pesticidas [31,33,43,46,61,62].

A catálise em fase heterogênea apresenta vantagens em relação à homogênea, sendo as mais destacadas a fácil separação do catalisador do meio de reação facilitando a obtenção do produto e a possibilidade de reutilização do catalisador em muitos ciclos catalíticos, possibilitando o barateamento do processo [31,63].

Por causa da sua estrutura química, a maioria das MPc, cuja estrutura não contém grupos substituintes, são pouco solúveis em diversos solventes, desde água até os solventes orgânicos [30], podendo ser utilizadas *in situ* como catalisadores de fase heterogênea, sem a necessidade de sua imobilização em um suporte (processo de heterogenização frequentemente adotado para metaloporfirinas) [1,33,57], seja esse orgânico ou inorgânico. Entretanto, dependendo das condições de reação, as MPc podem solubilizar-se parcialmente no meio de reação, dificultando o estudo do processo catalítico.

A heterogenização de espécies catalíticas em diferentes suportes inorgânicos e orgânicos, para o emprego dos sólidos resultantes em catálise e fotocatálise de fase heterogênea é principalmente motivada pela possibilidade de fácil separação desses compostos do meio de reação, o que minimiza a produção de resíduos resultantes de purificação do produto de reação para a eliminação de espécies em mais de um ciclo catalítico, não sendo necessária a sua reposição constante, de fato também é um forte motivador das pesquisas envolvendo processos catalíticos de fase heterogênea [31]. Porém, o modo de

imobilização e o tipo do suporte podem influenciar tanto na seletividade quanto na rendimento e rendimento dos compostos resultantes em reações catalíticas diversas [46].

No caso específico de MP e de MPc (Figura 6), a heterogenização de catalisadores ainda pode prevenir a sua desativação por processos resultantes de interações bimoleculares em solução, tais como destruição oxidativa do catalisador (quando esses são empregados em reações catalíticas de oxidação) e a ocorrência de reações paralelas que possam desativar a espécie catalítica (como por exemplo a dimerização) [61].

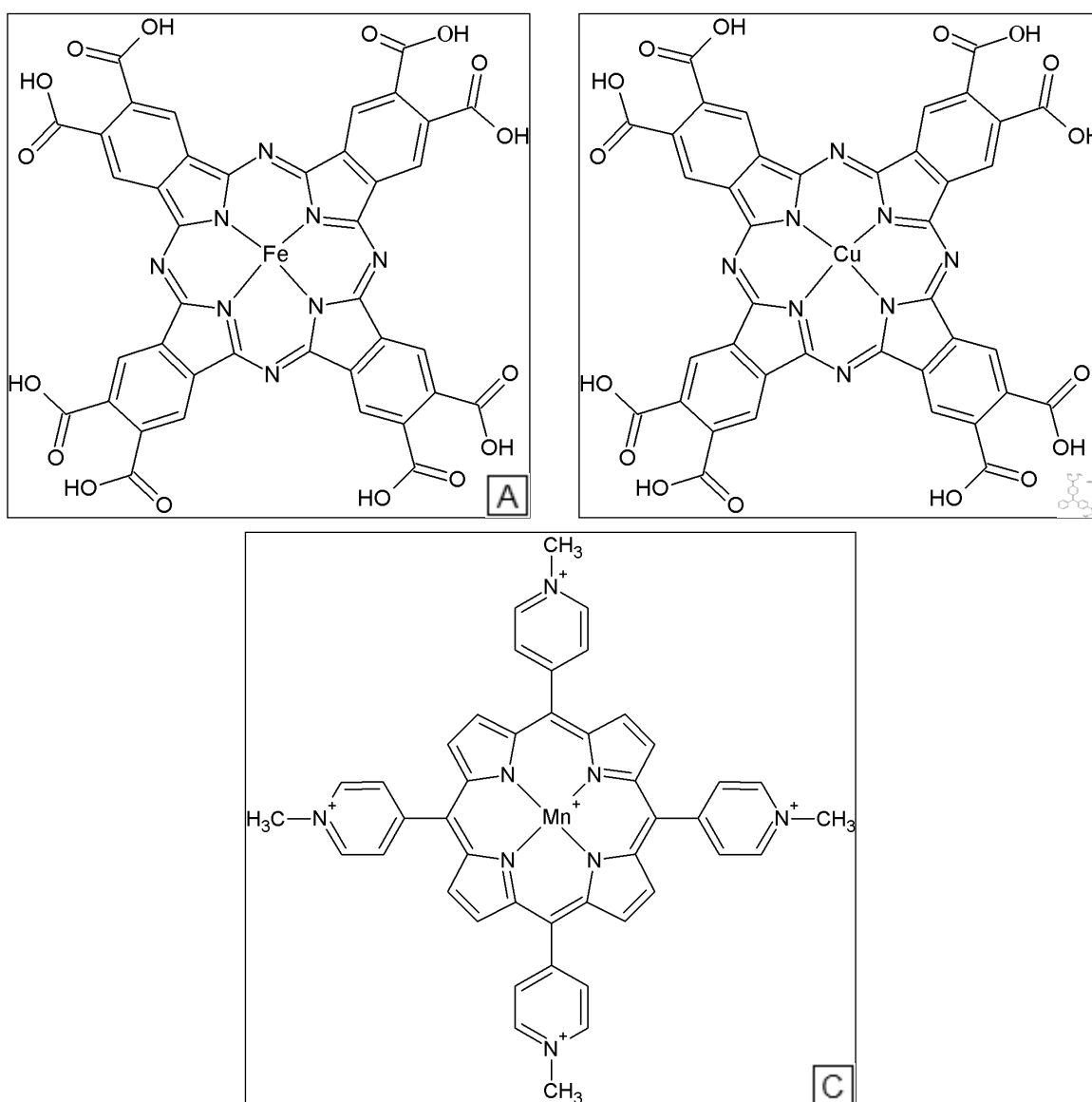


Figura 6: Estrutura representativa dos compostos macrocíclicos a serem empregados nesse trabalho nas investigações (foto)catalíticas, sendo eles: A)

octacarboxiftalocianina ferro(III) (FePc), B) octacarboxiftalocianina cobre(II) (CuPc) e C) [5,10,15,20-tetrakis-(4-metilpiridilporfirina) manganês(III)] (MnP).

Sendo assim, a escolha do material a ser empregado como suporte da espécie catalítica, suas propriedades químicas, texturais e morfológicas devem ser estudadas e direcionadas para se obter o sólido mais apropriado a preparação do catalisador e adequação à reação catalítica que se deseja estudar.

Diferentes sólidos como, por exemplo, sílicas, zeólitas, matrizes tubulares e vibrosas [43], hidróxido duplo lamelares (HDL) [61], polímeros [45], argilominerais [1], hidroxissais [46], óxidos semicondutores tais como TiO_2 e ZnO [13,64], dentre outros, vêm sendo estudados como suporte para materiais catalíticos tais como as MPc e as MP.

Sílica gel amorfa, em diferentes morfologias tais como os nanotubos ou sílicas mesoporosas são sólidos atraentes como suportes para a imobilização de catalisadores, uma vez que podem ser facilmente preparados por técnicas envolvendo *template* em condições brandas [65], criando estruturas únicas que podem favorecer a eficiência e seletividade do catalisador. Além disso, a possibilidade de funcionalização de estrutura de sílica com silanos orgânicos pode criar condições químicas para melhorar a imobilização das espécies catalíticas no suporte [57].

O ZnO , por sua vez, se mostra um material interessante uma vez que, além de poder ser utilizado como suporte em si para a imobilização de espécies catalíticas, sólidos de ZnO com morfologias específicas podem ser utilizados como *templates* para a formação de, por exemplo, nanotubos de sílica (NTS) [66]. Neste caso, comumente é utilizado o ZnO em dimensões nano, como nas morfologias de nanobastões e nanovaras [66].

O interesse e estudos de nanoestruturas, em especial as mono dimensionais (1-D), tais como nanotubos, nanofibras, nanobastões e nanovaras, vêm crescendo cada vez mais, uma vez que tais estruturas apresentam propriedades químicas e físicas diferenciadas [67,68], o que proporcionam seu amplo uso em aplicações tecnológicas como em diodos emissores de luz (LED), sensores biológicos e químicos, fotodetectores,

nanolasers em ultravioleta [69], sistemas de entrega de fármacos (*drug delivery*) [70], catalisadores [68], biocatalisadores [66] e fotocatalisadores [71].

Na área de catálise, o interesse no estudo de sólidos com morfologias diferenciadas, tais como estruturas mesoporosas, nanobastões e nanotubos vem da possibilidade de minimizar a resistência à difusão [68] e até a modular a seletividade dos catalisadores por meio do controle preciso da morfologia desses materiais [53].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Planejar, sintetizar e caracterizar compostos baseados em ZnO e sílicas, a fim de serem utilizados como suportes para a imobilização de metaloftalocianinas e metaloporfirinas, com o intuito de se estudar o emprego desses sólidos resultantes como catalisadores e fotocatalisadores em fase heterogênea, nas reações de degradação oxidativa do corante têxtil Verde Brilhante e na reação de oxidação do substrato orgânico cicloexano.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar ZnO na morfologia de nanobastões (ZnOnano).
- Sintetizar nanotubos de sílica (NTS) utilizando o ZnOnano como *template*.
- Funcionalizar sílica comercial e os NTS.
- Imobilizar os complexos FePc, CuPc e MnP nos sólidos suporte preparados, ZnOc e ZnOnano.
- Imobilizar os complexos FePc, CuPc e MnP na sílica comercial e nos sólidos NTS e sílica funcionalizada.
- Caracterizar os materiais preparados por técnicas apropriadas e disponíveis.
- Avaliar a atividade catalítica e fotocatalítica dos sólidos obtidos e sólidos precursores na degradação oxidativa do corante orgânico VB.
- Avaliar a atividade catalítica e fotocatalítica dos sólidos obtidos e sólidos precursores na oxidação do substrato orgânico cicloexano.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. GENERALIDADES

3.1.1. Materiais

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados, de grau comercial ou analítico (Tabela 1):

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados para a execução deste trabalho.

Reagente/Solvente	Procedência	Pureza
Acetato de zinco di-hidratado	Synth	98%
Acetona	Vetec	99,5%
Diclorometano	Synth	99,5%
Etanol	Vetec	99,9%
Hidróxido de sódio	Vetec	97,0%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich	98%
Amônia aquosa	quimex	28-30%
Ácido clorídrico	Aldrich	37%
Acetonitrila	Vetec	99,8%
Dimetilsulfóxido	Vetec	99,9%
N,N-dimetilformamida	Synth	99,8%
Metanol	Vetec	99,9%
Sílica-gel 60 HR extra pura	Merck	99,8%
Óxido de zinco comercial	Synth	99%
3-aminopropiltrietoxisilano	Sigma-Aldrich	>98%
Corante verde brilhante	Vetec	~90%
Acetonitrila HPLC	J.T.Baker	99,9%
Cicloexano	Synth	99,0%
n-octanol	Sigma	99%
Sulfato de sódio anidro	Sigma	>99%
Álcool isopropílico	Merck	99,8%
1,4 – benzoquinona	Aldrich	98%

O diclorometano (DCM) foi seco com o uso de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), no qual foi adicionado 1,0 g de Na_2SO_4 para 50 mL de DCM. A suspensão ficou sobre agitação magnética em agitador magnético por 1 h e então filtrado em funil contendo papel de filtro.

3.1.2. Análises instrumentais, equipamentos e instrumentação

Difração de raios X de amostras em pó (DRX de pó): as medidas de difração de raios X foram realizadas no modo reflexão usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ nm) à 2 graus/min. na faixa de $3\text{--}60^\circ$ em 2θ , equipamento disponível no DQUI/UFPR. As amostras sólidas foram colocadas sobre um suporte de alumínio com formato específico para serem analisadas pelo equipamento.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JSM 6360 – 300 kV. Equipamento disponível no Centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME/UFPR). As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de cobre que foi previamente fixada sobre o suporte metálico usado como porta-amostra.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET): as imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200EX-II – 600 kX. Equipamento disponível no CME/UFPR. As amostras sólidas foram suspensas em etanol e depositadas sobre o porta-amostra (FCF300-CU grades 300 mesh com filme de formvire/carbon) e analisadas após a evaporação do solvente.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS): os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível foram obtidos no espectrofotômetro VARIAN ou no CARY 100 Bio na faixa de 200 a 800 nm, equipamento disponível no DQUI/UFPR, Laboratório de Bioinorgânica e Catálise. Os espectros das amostras solúveis foram registrados em solução em uma célula de quartzo de caminho óptico de 0,1 cm ou 1 cm. As amostras sólidas foram inseridas em um suporte apropriado para o equipamento e então analisadas por refletância da amostra.

Análise elementar (CHN): As análises químicas elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas por meio de um Analisador Orgânico Elementar – Seies II 2400 Perkin Elmer e uma balança de precisão AD6000

Perkin Elmer. As amostras foram pesadas em cadinhos de estanho e inseridas no analisador elementar no equipamento previamente calibrado com acetanilida, equipamento disponível na Universidade Federal do Paraná, campus Litoral.

Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES): a quantificação de íons metálicos dos complexos investigados foi obtida em um equipamento no equipamento iCAP 6500 da Thermo Scientific, equipamento disponível no DQUI/UFPR. Aproximadamente 50 mg dos sólidos foram tratados com 50 mL de solução de HNO_3 1,0 mol L^{-1} , com o intuito de dissolver as amostras. As soluções ácidas resultantes foram então analisadas em acessórios específicos do equipamento.

Ressonância paramagnética eletrônica (EPR): medidas de EPR, com polarização perpendicular, foram efetuadas no Espectrômetro Bruker EMX microX, com amostras sólidas pulverizadas, as quais foram inseridas em tubos específicos para essa análise. Equipamento disponível no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Cromatografia gasosa (CG): os produtos das reações de oxidação foram analisados por cromatografia gasosa no equipamento de cromatografia a gás Agilent 6850 (DQUI/UFPR, no Laboratório de Bioinorgânica e Catálise), com detector de ionização de chama (FID), equipada com uma coluna capilar DB-WAX com comprimento de 30 m e diâmetro interno de 0,25 mm (J&W Scientific). Foi utilizado o método da padronização interna para a determinação quantitativa dos produtos majoritários (cicloexanol e cicloexanona) obtidos empregando como padrão interno o n-octanol. Foi empregada uma rampa de temperatura previamente determinada para a melhor separação dos componentes da reação nas condições de funcionamento ideal do equipamento.

Equipamentos de pequeno porte também foram utilizados para a realização desse estudo (Tabela 2).

Tabela 2: Equipamentos de pequeno porte utilizados para a execução deste trabalho

Equipamento	Procedência
Banho ultrassom	Ultracleaner 1400
Centrífuga	Centribio 80-2b
Agitador magnético	Corning PC-420D
Balança	Shimadzu AUY220
Balança de alta precisão	Ohaus analytical plus
Estufa	Laboratch EL-003
Mufla	SP Labor SP-1200

3.2. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1. Preparação do sólido óxido de zinco com morfologia de nanobastões (ZnOnano)

O sólido ZnOnano foi preparado seguindo a metodologia semelhante a reportada na literatura [69].

Inicialmente preparou-se uma solução estoque de acetato de sódio em etanol (EtOH) utilizando o sal de $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e outra solução estoque de NaOH também em EtOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), com o auxílio de um banho de ultrassom para solubilizar os compostos.

Em um vaso de teflon de 150 mL foram adicionados 33 mL da solução de $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ e 66 mL da solução de NaOH. O vaso de teflon foi colocado dentro de um reator de aço inoxidável (com a finalidade de promover condições solvotérmicas (Figura 7), o qual foi levado à estufa a 150°C , por um período de 24 h. Após esse período foi obtido uma suspensão contendo um sólido branco que foi separado da reação por meio de centrifugação, por 15 min à 4000 rpm e então lavado com água destilada até pH neutro seguido da lavagem com EtOH anidro e seco em estufa à 50°C por aproximadamente 24 h (massa de sólido obtido e denominado de ZnOnano 259 mg - rendimento de 96%).

Essa síntese foi repetida três vezes com o intuito de se obter uma maior quantidade de material para a síntese dos sólidos subsequentes.



Figura 7: Foto do frasco de reação utilizado para a síntese do sólido ZnOnano, composto de um vaso de teflon, o qual foi inserido dentro de um reator de aço inoxidável, a fim de proporcionar condições solvotérmicas para que a reação ocorresse.

3.2.2. Preparação do sólido híbrido em estrutura *core@shell* de ZnOnano e sílica (ZnO@SiO₂)

O sólido com a estrutura *core@shell* de ZnO@SiO₂ (Figura 8) foi preparado conforme procedimento descrito na literatura [66].

Inicialmente o sólido previamente obtido ZnOnano foi utilizado como *core* (*core* = caroço - *template*) sobre o qual foi depositada o sólido de SiO₂ como revestimento (*shell* = camada - cobertura) obtido por meio da metodologia sol-gel hidrolítica catalisada por base [66]. Para isso, 215 mg do sólido ZnOnano foram dispersos em 20 mL de etanol com o auxílio de agitação utilizando um banho de ultrassom. Em seguida foram adicionados 0,60 mL de tetraetilortosilicato e a mistura foi levada à um agitador magnético, no qual foi agitada por aproximadamente 15 min., a temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 0,60 mL de amônia aquosa. O sistema permaneceu sob agitação magnética por mais 2 h a temperatura ambiente.

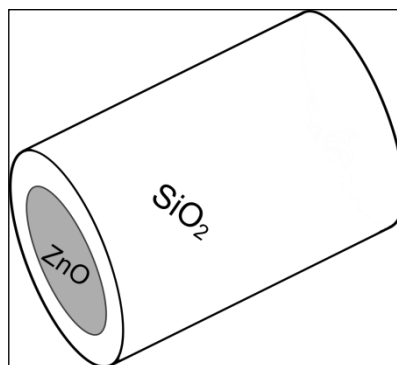
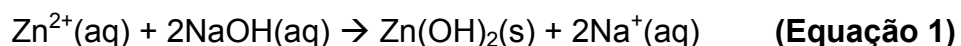


Figura 8: Esquema representativo da estrutura *core@shell* desejada para o sólido ZnO@SiO_2 , no qual o ZnOnano é utilizado como *template* sobre o qual é depositada a camada de sílica gel obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico.

A dispersão resultante foi centrifugada e o sólido branco obtido foi lavado com EtOH e seco em estufa à 70 °C por aproximadamente 48 h, levando ao sólido denominado de ZnO@SiO_2 (255 mg). Essa síntese foi reproduzida três vezes com o intuito de se obter uma maior quantidade de material para as sínteses dos sólidos subsequentes.

3.2.3. Preparação do sólido nanotubo de sílica (NTS)

Para se obter o sólido de nanotubos de sílica (NTS) foi necessário a retirada do *template* de ZnOnano do sólido de ZnO@SiO_2 , conforme descrito na literatura [66]. Para isso 244 mg do sólido ZnO@SiO_2 foram lavados a temperatura ambiente com 10 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹ previamente preparada [66]. A lavagem foi repetida 5 vezes, e entre cada lavagem avaliou-se a retirada do *template* por meio do teste qualitativo da presença de Zn(II) no sobrenadante da reação obtido após a lavagem do sólido com HCl. A avaliação foi realizada por meio do gotejamento de 5 gotas de NaOH (1,0 mol L⁻¹), o qual ao reagir com o Zn(II) gera um precipitado gelatinoso correspondente ao Zn(OH)_2 , como descrito na Equação 1. A confirmação da retirada completa do *template* de ZnO ocorreu no momento em que o gotejamento de NaOH no sobrenadante de lavagem não proporcionou o aparecimento de precipitado gelatinoso, indicando assim a ausência de Zn^{2+} nesse sobrenadante.



Após a confirmação da remoção completa do *template* de ZnOnano do sólido ZnO@SiO₂, o sólido resultante foi lavado com água bidestilada e EtOH e então secos em estufa à 75 °C por 24 horas. O sólido resultante foi denominado NTS, sendo produzido 35 mg. Essa síntese foi reproduzida três vezes com o intuito de se obter uma maior quantidade de material para a síntese dos sólidos subsequentes.

3.2.4. Funcionalização da sílica

Inicialmente 1,0 g de sílica-gel comercial 60 HR extra pura foi ativada por meio de aquecimento em mufla a 120 °C por 3 h para a eliminação de água. Após isso, o sólido foi resfriado e ao atingir a temperatura ambiente, a sílica ativada foi colocada em um balão de fundo redondo de uma boca juntamente com 20 mL de DCM seco. A suspensão foi agitada magneticamente para homogenização à temperatura ambiente e então 2,4 mL de 3-APTS foram adicionados à mistura. A reação permaneceu sob agitação magnética por 24 h a temperatura ambiente. Após o tempo de reação, a mistura foi centrifugada e o sólido resultante foi seco em estufa por 24 a 60 °C. Após ser resfriado até a temperatura ambiente, o sólido foi lavado com DCM em extrator Soxhlet por aproximadamente 10 h, e então foi seco novamente em estufa a 60 °C resultando em 1,3 g de sílica funcionalizada.

3.2.5. Imobilização de FePc nos sólidos preparados

Em um erlenmeyer de 25 mL contendo aproximadamente 100 mg do sólido escolhido para a imobilização da FePc foram adicionados 10 mL de solução de FePc preparada na mistura de solvente DMSO:EtOH em proporção 1:1 (v/v) ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

A suspensão resultante de sólido/FePc foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 72 h, em banho de água à temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada, o sobrenadante armazenado

para análise e o sólido lavado com 15 mL H₂O desionizada. A lavagem dos sólidos foi repetida 3 vezes e então o sólido final foi seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 h.

A quantidade de FePc imobilizada no sólido foi determinada de forma indireta por meio da análise por UVVIS do sobrenadante da reação bem como dos solventes resultantes do processo de lavagem do sólido, por meio do monitoramento da intensidade da banda Q da FePc em 688 nm [72], e de forma direta por meio da análise do sólido por ICP-OES no qual se pode estimar a quantidade de matéria do complexo imobilizada na massa do suporte sólido (*loading*).

Os sólidos utilizados como suporte para o complexo foram ZnO comercial (sólido denominado FePc_ZnOc); ZnOnano (sólido denominado FePc_ZnOnano); sílica-gel comercial (sólido denominado FePc_s); sílica-gel comercial funcionalizada (sólido denominado FePc_sf) e NTS (sólido denominado FePc_NTS).

3.2.6. Imobilização de CuPc nos sólidos preparados

Em um erlenmeyer de 25 mL contendo aproximadamente 100 mg do sólido para a imobilização do complexo foram adicionados 20 mL de solução de aquosa de CuPc ($1,3 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹).

A suspensão sólido/CuPc foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 72 h, em banho de água a temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada, o sobrenadante separado e armazenado quantitativamente para posterior análise, o sólido lavado com 15 mL de H₂O desionizada, por 3 vezes, e seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 48 h. A quantidade de CuPc imobilizada no sólido foi determinada de forma indireta por meio da análise do sobrenadante e dos solventes resultantes do processo de lavagem do sólido por UVVIS de forma semelhante a realizada para a imobilização do complexo FePc, no entanto monitorando a banda Q da CuPc, em 610 nm.

Os sólidos avaliados como suportes foram: ZnO comercial (sólido denominado CuPc_ZnOc) e ZnOnano (sólido denominado CuPc_ZnOnano).

3.2.7. Imobilização de MnP nos sólidos preparados

Em um erlenmeyer de 25 mL contendo aproximadamente 100 mg do sólido escolhido como suporte para a imobilização da MnP, foram adicionados 20 mL de solução de MnP preparada em metanol ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

A suspensão sólido/MnP foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 72 h, em banho de água a temperatura ambiente. A suspensão foi então centrifugada, o sobrenadante separado e armazenado quantitativamente para posterior análise. O sólido foi lavado com 15 mL de MeOH, por 3 vezes, e seco em estufa à 60 °C por aproximadamente 48 h. A quantidade de MnP imobilizada no sólido foi determinada de forma indireta por meio da análise do sobrenadante e do MeOH resultantes do processo de lavagem do sólido de forma semelhante a realizada para a imobilização do complexo FePc, por UVVIS, no entanto monitorando a banda Soret da MnP, em 461 nm.

Os sólidos avaliados como suportes foram: ZnO comercial (sólido denominado MnP_ZnOc) e ZnOnano (sólido denominado MnP_ZnOnano).

3.2.8. Caracterização dos sólidos preparados

Os sólidos resultantes da imobilização dos diferentes complexos foram caracterizados por meio da DRX de pó, FTIR, MEV e MET.

Os complexos de FePc, CuPc e MnP foram avaliadas por UVVIS em solução nos solventes DMSO:EtOH, H₂O e MeOH, respectivamente.

A sílica comercial e a funcionalizada foram analisadas CHN.

As quantidades de matéria de complexos (mol) imobilizadas nos sólidos preparados (FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, FePc_s, FePc_sf, FePc_NTS, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) foram determinadas de maneira indireta utilizando a espectroscopia no UVVIS, sendo calculada a quantidade de matéria resultante nos sobrenadantes de lavagem por meio da equação de Lambert-Beer (Equação 2) [48,61,73]:

$$A = \varepsilon \cdot C_s \cdot b \quad \text{(Equação 2)}$$

sendo **A** a absorbância da banda monitorada no espectro UVVIS, **ϵ** a absorvidade molar referente a banda monitorada de cada complexo, **C_s** a concentração do complexo na solução analisada e **b** o caminho óptico dado pela célula espectrofotométrica usada na análise.

A quantidade de matéria de complexo imobilizado nos suportes foi calculada conforme descrito na Equação 3:

$$n_{\text{imobilizada}} = \left(\frac{C_0 - C_f}{V} \right) \quad \text{(Equação 3)}$$

no qual **C₀** é a concentração do complexo na solução analisada, **V** é o volume total de lavagem, **C_f** é a concentração final do complexo nas soluções de lavagem, **n_{imobilizada}** quantidade de matéria do complexo imobilizada no suporte.

Além disso os sólidos FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano e FePc_sf foram também analisados por ICP-OES para a determinação direta das quantidades de FePc imobilizada em cada suporte, por meio da determinação da quantidade de ferro presente em cada sólido.

Os sólidos ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano foram analisados por UVVIS para a determinação dos *gap* ópticos. Para tanto, os sólidos foram diretamente analisados por UVVIS com os acessórios específicos para a análise de amostra sólida. O *gap* óptico foi então determinado por meio de tratamento matemático levando-se em consideração o encontro da reta tangente ao espectro com o eixo da abscissa do gráfico de comprimento de onda por refletância, sendo os valores de comprimento de onda então convertidos para valores de energia em eV [74].

3.3. DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) DOS COMPLEXOS FePc E CuPc

Uma solução de FePc foi preparada em DMSO:EtOH (1:1 v/v) de concentração inicial $2,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se para as medidas de UVVIS e

determinação dos valores de ϵ uma célula espectrofotométrica especialmente construída para esse fim, capaz de conter cerca de 30 mL de solução, construída em quartzo/borossilicato, de caminho óptico 1 cm.

Após registro do espectro de UVVIS inicial da solução, essa foi diluída sucessivas vezes pela adição da mistura de solventes em alíquotas de 0,5 mL até se chegar à concentração de $3,03 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; após cada adição de solvente foi registrado um espectro de UVVIS. Após se atingir a concentração desejada, passou-se a fazer adições de solvente de 1 em 1 mL, até atingir concentração final de $2,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sendo novamente registrado novo espectro após cada adição de solvente.

Fazendo uso da equação de Lambert-Beer (Equação 2) [75], construiu-se um gráfico de absorbância registrada (A) *versus* concentração (C) a partir das informações obtidas no experimento, para o cálculo da absorvidade molar do FePc [13,75] em DMSO:EtOH (1:1). O experimento foi repetido em ao menos duplicata.

O cálculo da absorvidade molar do CuPc foi realizado com solução aquosa do complexo de concentração inicial $6,96 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O procedimento adotado foi o mesmo utilizado para a FePc, porém realizando adições de 0,5 em 0,5 mL de H₂O destilada até a concentração de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e depois realizando adições de 1 em 1 mL até atingir a concentração de $8,20 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

O cálculo da absorvidade molar foi realizado a partir da construção de um gráfico de absorbância registrada (A) *versus* concentração (C) a partir das informações obtidas no experimento. O experimento foi repetido em ao menos duplicata.

3.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS PREPARADOS NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB)

Para a avaliação fotocatalítica dos materiais preparados na reação de degradação do corante verde brilhante o reator empregado no estudos foi cedido pelo grupo de pesquisa do Prof. Patrício G. P. Zamora, localizado no

laboratório de Técnicas Avançadas para Tratamento de Resíduos, no DQUI/UFPR.

O reator empregado nas reações (Figura 9) estava localizado em uma caixa de madeira de cerca de 65x55x55 cm [62]. O reator empregado consistia de 3 partes: luva de vidro (vaso de reação), agitador magnético e suporte para as lâmpadas. O conjunto para a lâmpada foi construído de tal forma a poder ser acoplado a diversos tipos de lâmpadas (detalhamento na Figura 9B). As lâmpadas testadas nesse trabalho foram: lâmpada halógena (vapor de halogênio), de potência de 250 W (marca Xelux, modelo JD), que apresenta emissão contínua em toda a região do visível e ultravioleta; e a lâmpada LED, do tipo dicróica com potência de 6 W (marca OuroLux), com fecho de 36° e emissão apenas na região do visível, apresentando um máximo de 450 nm. A lâmpada de irradiação foi mantida a 7 cm da superfície do vaso de reação.

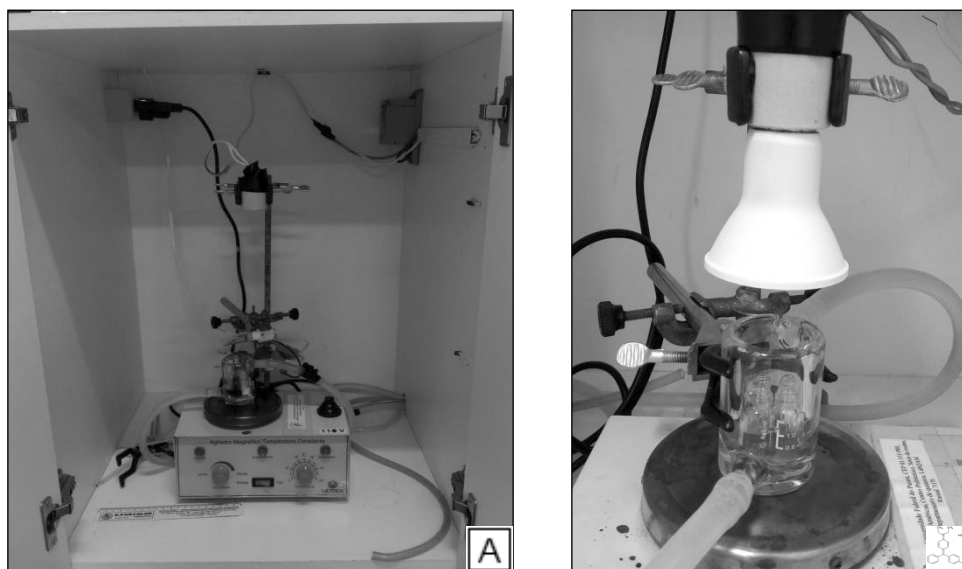


Figura 9: A) Reator para realizar os estudos fotocatalíticos, composto de luva de vidro, agitador magnético e suporte para as lâmpadas. B) Visão em detalhe da distância de 7 cm da lâmpada até a superfície da solução inserida nos frascos de reação (parte azul).

Um procedimento geral adotado nas reações é descrito a seguir. Em um frasco de reação de vidro de capacidade de 1,5 mL com tampa de rosca foram adicionados 1,0 mL de solução do corante VB preparada em água

desionizada ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) [2,26] e 1,0 mg ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$ mmol de complexo) [76] do sólido catalítico a ser estudado.

Para as reações na condição de ausência total de luz (Tabela 3), foram feitas até 4 reações por vez sendo os frascos de reação sempre envoltos com papel alumínio e por fim inseridos em um frasco escuro (Figura 10A), com o intuito de impedir qualquer entrada de luz indesejada. As reações foram mantidas em temperatura ambiente, em banho de água e agitação magnética pelo tempo de 1 h. Após o término da reação as suspensões de reação foram centrifugadas, o sólido catalítico separado e seco em estufa e o sobrenante de reação avaliado por espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), a fim de se determinar a concentração final do corante restante na solução após a reação de degradação oxidativa, por meio da porcentagem de oxidação do corante, calculado pelo Equação 4 [2]:

$$\% \text{ oxidação} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{(Equação 4)}$$

onde: C_0 é a concentração inicial do corante e C_f é a concentração final após a reação de degradação empregando o catalisador selecionado.

Para as reações catalíticas assistidas por lâmpadas halógena e LED (Tabela 1), diferentemente das reações catalíticas realizadas na ausência de luz, o frasco de reação (de 1 até 4) foi inserido em um frasco contendo paredes duplas de vidro (Figura 11) assim adaptado para circulação de água para termostatização (luva de vidro) em vez de ser envolto em papel alumínio e inserido em um frasco escuro. O sistema foi colocado em caixa de madeira branca (Figura 9), para que quando fechada, maximizasse a incidência da luz desejada sobre a reação e impedisse demais radiações indesejadas (Figura 9). A distância da lâmpada à parte superior das soluções de reação foi determinada aleatoriamente em 7 cm (Figura 9B) e o tempo de reação foi de 1 h para todas as reações. A reação catalítica na presença de luz foi feita de maneira semelhante as reações realizadas na ausência de luz.

Após o término da reação a solução de reação foi imediatamente centrifugada e o sólido catalítico recuperado e seco em estufa para recuperação e posterior re-uso. O sobrenante da reação foi avaliado por UVVIS

(banda em 625 nm [1]), a fim de se determinar a concentração final do corante após a sua degradação oxidativa, por meio da porcentagem de oxidação do corante, calculado pelo Equação 4. As demais condições de reação se encontram na Tabela 3.

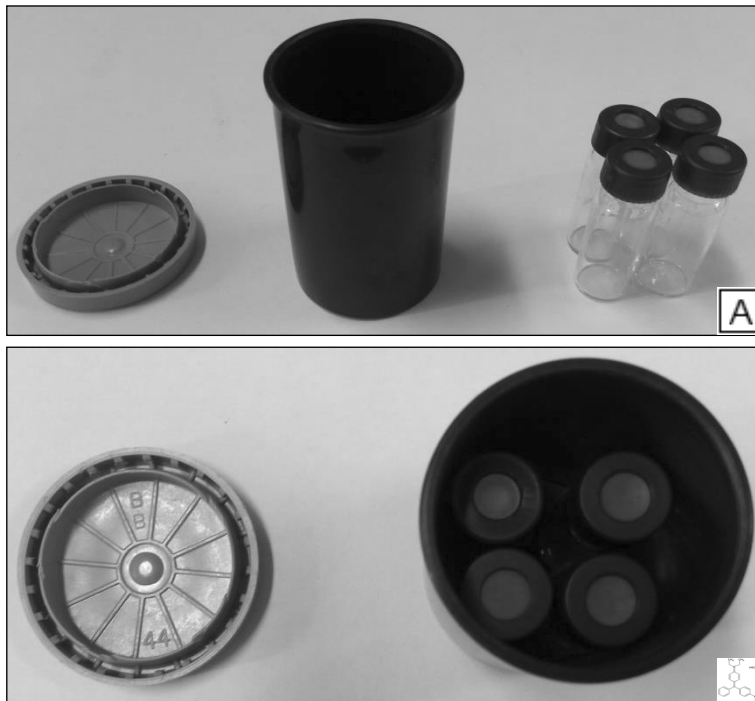


Figura 10: A) Reator escuro e quatro frascos de reação de capacidade 1,5 mL, os quais são envoltos em papel alumínio e B) inseridos no reator escuro, a fim de minimizar a entrada indesejada de radiação luminosa.

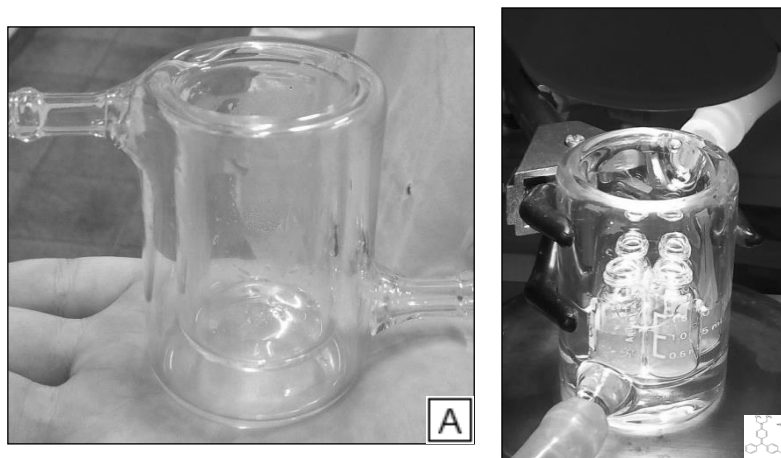


Figura 11: A) Reator luva de vidro, adaptado para circulação de água para termostatização e B) quatro frascos de reação de capacidade de 1,5 mL inseridos no reator luva de vidro, com incidência de radiação luminosa maximizada sobre o sistema.

Tabela 3: Condições experimentais para as reações de (foto)catálise: 1 h de reação, concentração de VB $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em solução aquosa, concentração de sólido catalisador 1,0 mg mL⁻¹ ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$ mmol de complexo) e temperatura ambiente.

Reação	sólido catalisador	Tipo de radiação
1	ZnOc	Ausência de luz
2		Lâmpada halógena ^a
3		Lâmpada LED ^a
4	ZnOnano	Ausência de luz
5		Lâmpada halógena ^a
6		Lâmpada LED ^a
7	MnP	Ausência de luz
8		Lâmpada halógena ^a
9		Lâmpada LED ^a
10	MnP_ZnOc	Ausência de luz
11		Lâmpada halógena ^a
12		Lâmpada LED ^a
13	MnP_ZnOnano	Ausência de luz
14		Lâmpada halógena ^a
15		Lâmpada LED ^a
16	CuPc	Ausência de luz
17		Lâmpada halógena ^a
18		Lâmpada LED ^a
19	CuPc_ZnOc	Ausência de luz
20		Lâmpada halógena ^a
21		Lâmpada LED ^a
22	CuPc_ZnOnano	Ausência de luz
23		Lâmpada halógena ^a
24		Lâmpada LED ^a
25	FePc	Ausência de luz
26		Lâmpada halógena ^a
27		Lâmpada LED ^a
28	FePc_ZnOc	Ausência de luz
29		Lâmpada halógena ^a
30		Lâmpada LED ^a
31	FePc_ZnOnano	Ausência de luz
32		Lâmpada halógena ^a
33		Lâmpada LED ^a
34	FePc_sf	Ausência de luz
35		Lâmpada halógena ^a
36	Sílica funcionalizada	Ausência de luz
37		Lâmpada halógena ^a
38	Sem catalisador	Ausência de luz
39		Lâmpada halógena ^a
40		Lâmpada LED ^a

^adistância da lâmpada até a superfície da reação foi estipulada em 7 cm.

3.5. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ESPÉCIES RADICALARES NA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB) POR MEIO DO USO DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS

Para as reações catalíticas na presença de luz empregando diferentes compostos como sequestrantes de espécies radicalares foi utilizado o mesmo reator descrito anteriormente (Figura 9).

Em um frasco de vidro de capacidade de 1,5 mL, foram adicionados 1,0 mL de solução aquosa do corante VB ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) [2,26], 1,0 mg do sólido catalítico ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5}$ mmol de complexo) e o sequestrante a ser estudado. Foram estudados os sequestrantes i) álcool isopropílico (i-PrOH), conhecido como sequestrante de radical hidroxila (\bullet OH) [77], o qual foi empregado na quantidade de 1,31 mmol (volume de 100 μ L) e ii) 1,4-benzoquinona (BQ), conhecido como sequestrante de radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) [77], o qual foi utilizado na quantidade de 1,85 μ mol (massa de 0,2mg).

Todas as reações catalíticas foram assistidas por lâmpadas halógena e por LED (Tabela 4). Quatro frascos foram inseridos no reator de luva de vidro (Figura 9B) e a reação procedeu conforme já descrito no item 3.2.9.

Após o término da reação as soluções foram imediatamente centrifugadas e o sólido catalítico recuperado e seco em estufa para posterior investigação do seu re-uso.

O sobrenante da reação foi avaliado por UVVIS (banda em 625 nm [1]), a fim de se determinar a concentração final do corante após a reação de degradação catalítica na presença de luz e dos agentes sequestrantes de espécies radicalares, por meio da porcentagem de degradação do corante, calculado pelo Equação 2.

Na Tabela 4 estão descritas as condições experimentais adotadas nessas reações.

Tabela 4: Condições experimentais para as reação de (foto)catálise com adição de sequestrantes de radicais, com 1 h de reação, concentração de VB $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa, concentração de sólido catalisador $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ ($8,8 \times 10^{-6}$ à $2,0 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ de complexo) e temperatura ambiente.

Reação	Sólido catalisador	Sequestrante	Tipo de radiação
1	ZnOc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
2			Lâmpada halógena ^a
3			Lâmpada LED ^a
4		BQ ^c	Ausência de luz
5			Lâmpada halógena ^a
6			Lâmpada LED ^a
7	ZnOnano	i-PrOH ^b	Ausência de luz
8			Lâmpada halógena ^a
9			Lâmpada LED ^a
10		BQ ^c	Ausência de luz
11			Lâmpada halógena ^a
12			Lâmpada LED ^a
13	MnP	i-PrOH ^b	Ausência de luz
14			Lâmpada halógena ^a
15			Lâmpada LED ^a
16		BQ ^c	Ausência de luz
17			Lâmpada halógena ^a
18			Lâmpada LED ^a
19	MnP_ZnOc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
20			Lâmpada halógena ^a
21			Lâmpada LED ^a
22		BQ ^c	Ausência de luz
23			Lâmpada halógena ^a
24			Lâmpada LED ^a
25	MnP_ZnOnano	i-PrOH ^b	Ausência de luz
26			Lâmpada halógena ^a
27			Lâmpada LED ^a
28		BQ ^c	Ausência de luz
29			Lâmpada halógena ^a
30			Lâmpada LED ^a
31	CuPc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
32			Lâmpada halógena ^a
33			Lâmpada LED ^a
34		BQ ^c	Ausência de luz
35			Lâmpada halógena ^a
36			Lâmpada LED ^a
37	CuPc_ZnOc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
38			Lâmpada halógena ^a
39			Lâmpada LED ^a
40		BQ ^c	Ausência de luz
41			Lâmpada halógena ^a
42			Lâmpada LED ^a

Continuação da Tabela 4

Reação	Sólido catalisador	Sequestrante	Tipo de radiação
43	CuPc_ZnOnano	i-PrOH ^b	Ausência de luz
44			Lâmpada halógena ^a
45			Lâmpada LED ^a
46		BQ ^c	Ausência de luz
47			Lâmpada halógena ^a
48			Lâmpada LED ^a
49	FePc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
50			Lâmpada halógena ^a
51			Lâmpada LED ^a
52		BQ ^c	Ausência de luz
53			Lâmpada halógena ^a
54			Lâmpada LED ^a
55	FePc_ZnOc	i-PrOH ^b	Ausência de luz
56			Lâmpada halógena ^a
57			Lâmpada LED ^a
58		BQ ^c	Ausência de luz
59			Lâmpada halógena ^a
60			Lâmpada LED ^a
61	FePc_ZnOnano	i-PrOH ^b	Ausência de luz
62			Lâmpada halógena ^a
63			Lâmpada LED ^a
64		BQ ^c	Ausência de luz
65			Lâmpada halógena ^a
66			Lâmpada LED ^a
67	Sem catalisador	i-PrOH ^b	Ausência de luz
68			Lâmpada halógena ^a
69			Lâmpada LED ^a
70		BQ ^c	Ausência de luz
71			Lâmpada halógena ^a
72			Lâmpada LED ^a

^aDistância da lâmpada até a superfície da reação foi estipulada em 7 cm.

^bV de i-PrOH = 1,31 mmol (100 µL)

^cm de BQ = 1,85 µmol (0,20 mg)

3.6. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CINÉTICA NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB)

Com a finalidade de se avaliar os parâmetros cinéticos das reações de degradação do corante VB, o seguinte procedimento foi realizado.

Em um frasco de vidro de capacidade 30 mL foram adicionados 25 mL de solução aquosa do corante VB ($2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) e 6,25 mg do sólido catalisador a ser estudado a fim de se manter uma concentração de catalisador

de 250 mg L⁻¹ ($2,2 \times 10^{-6}$ à $5,0 \times 10^{-6}$ mmol de complexo). Desse frasco foram retiradas alíquotas de 200 µL da solução de reação nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 120 e 180 minutos e adicionadas a 100 µL de H₂O bidestilada para serem analisadas por espectroscopia no UVVIS, a fim de se determinar a concentração final do corante após a reação de degradação oxidativa, por meio do qual pode-se obter a porcentagem de oxidação do corante, calculado pelo Equação 5 [2]:

$$\% \text{ oxidação} = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \cdot 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

onde: **A₀** é a absorbância medida da solução de reação em 625 nm no tempo inicial e **A_f** é a absorbância medida em 625 nm após diferentes tempos da reação de degradação.

Foram avaliados como catalisadores os sólidos ZnO_c, FePc e FePc_ZnO_c, em duas condições de radiação: **i)** ausência total de luz e **ii)** presença de radiação emitida por lâmpada halógena. Tais experimentos foram realizados nos mesmos reatores nos quais foram realizados os demais estudos catalíticos (Figura 10 e 11).

3.7. AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS COMPOSTOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

As reações de oxidação do substrato orgânico cicloexano foram realizadas nos mesmos reatores no qual as reações de degradação oxidativa do corante VB foram realizadas (Figura 9, 10 e 11).

As reações foram realizadas na proporção molar 1:100:1000 (catalisador/oxidante/substrato), utilizando como oxidante o H₂O₂, utilizando ACN como solvente. As reações foram realizadas em tempo de 1 h, à temperatura ambiente (controlada com banho termostatzado).

Após o tempo de reação, foi adicionado uma solução supersaturada de sulfito de sódio em ACN, utilizado como inibidor de reações com H₂O₂, na proporção molar 1:100 (oxidante:inibidor). Em seguida as reações foram centriugadas para promover a separação do sólido catalítico da solução com os

produtos. Os sólidos catalíticos foram ainda lavados 3 vezes com ACN (com volumes de 200, 200 e 100 μL) e entre cada lavagem foi realizado novas centrifugações. O sobrenadante final foi recolhido e avolumado em um balão de 2 mL, e então transferido para outro frasco e armazenado a baixa temperatura (-4°C graus), para impedir qualquer possível tipo de degradação dos produtos ou de continuação da reação. Para a análise dos produtos, foi utilizada a cromatografia gasosa, empregando como método de quantificação a padronização interna [45,61,62], utilizando o n-octanol como padrão interno

Os catalisadores utilizados em cada reação realizada estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições de reação para reações de fotocatalise de oxidação de cicloexano, com radiação proveniente da lâmpada halógena, 1 h de reação e proporção molar catalisador:oxidante:substrato de 1:100:1000.

Reação	Sólido catalisador
1	ZnOc
2	ZnOnano
3	FePc
4	FePc_ZnOc
5	FePc_ZnOnano
6	CuPc
7	CuPc_ZnOc
8	CuPc_ZnOnano
9	MnP
10	MnP_ZnOc
11	MnP_ZnOnano
12	Sem catalisador

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS PREPARADOS

Difratometria de raios X de pó (DRX)

O difratograma de raios X do sólido de ZnOnano preparado está apresentado na Figura 12A, linha vermelha. Observa-se a presença de picos e intensidades relativas semelhantes ao padrão de difração esperado para o composto e já descrito na literatura [66], sugerindo que o sólido preparado apresenta o padrão cristalino desejado, correspondente à base de dados JCPDS (nº 36-1451) [66,69]. Pode-se observar ainda que o sólido ZnO@SiO₂ (Figura 10A, linha azul) apresenta picos de difração semelhantes aos observados para o sólido ZnOnano, indicando que o padrão de cristalinidade do ZnOnano não foi modificado após o recobrimento com sílica. Tal manutenção do padrão de difração é observado em um estudo reportado por Hou et al., no qual o mesmo processo de recobrimento do ZnOnano por sílica por meio do processo sol-gel foi observado [66].

O sólido NTS (Figura 12A, linha preta) não apresenta os picos observado nos sólidos ZnOnano fato que indica que a lavagem com HCl foi suficiente para a total retirada do *template* ZnOnano [66].

A Figura 12B, ilustra o detalhamento dos difratogramas apresentados na Figura 12A entre 10 e 40 graus em valores de 2 θ . Esse detalhamento foi realizado para se observar com mais precisão o halo na região de 30 graus característico de materiais amorfos, sugerindo a presença de sílica amorfa tanto no sólido ZnO@SiO₂ quanto no sólido NTS. Assim, pode-se afirmar que no sólido ZS a estrutura *core@shell* ZnO@SiO₂ foi formada com sucesso, e no sólido NTS apenas a sílica está presente, como esperado [66].

Para verificar se a imobilização dos complexos FePc, CuPc e MnP nos sólidos suporte causou alguma modificação nos materiais foi feita também a análise de DRX.

A Figura 13 apresenta os difratogramas de forma comparativa entre os sólidos suportes e os sólidos imobilizados: ZnOc, FePc_ZnOc, CuPc_ZnOc e MnP_ZnOc (Figura 13A) e ZnOnano, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOnano e MnP_ZnOnano (Figura 13B). Nas Figuras 13, os picos com asterisco são

correspondentes aos picos do suporte de alumínio, utilizado como porta amostra em algumas análises. Ao se analisar os difratogramas da Figura 13, constata-se que os picos de difração, assim como suas respectivas intensidades relativas, não são alterados significativamente após a imobilização de qualquer um dos compostos macrocíclicos estudados.

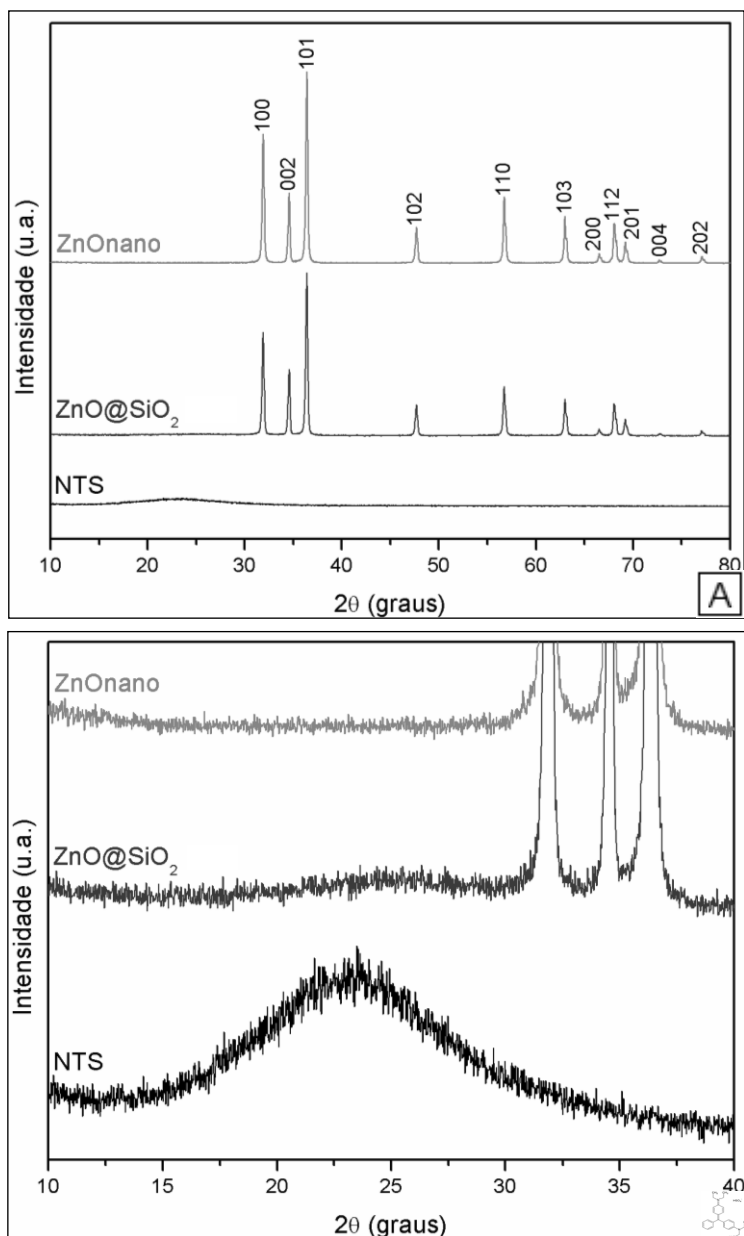


Figura 12: A) difratogramas de raios X dos sólidos de ZnOnano (vermelho), ZnO@SiO₂ (azul) e NTS (preto). Em B) os mesmos difratogramas são ampliados para melhor visualizados na região entre 10 e 40 graus em valores de 2θ.

Assim, pode-se afirmar que a imobilização dos complexos não alterou significativamente o padrão cristalino de nenhum dos suportes utilizados. Um estudo semelhante reportado por Albay et al., no qual os autores descrevem a imobilização de derivados de ftalocianinas fenólicas com ponte de azometila, metaladas com Cu(II) em TiO_2 anatase. Nesse trabalho os autores reportam que a imobilização dos macrociclos de fato não altera o padrão cristalino do suporte utilizado [27].

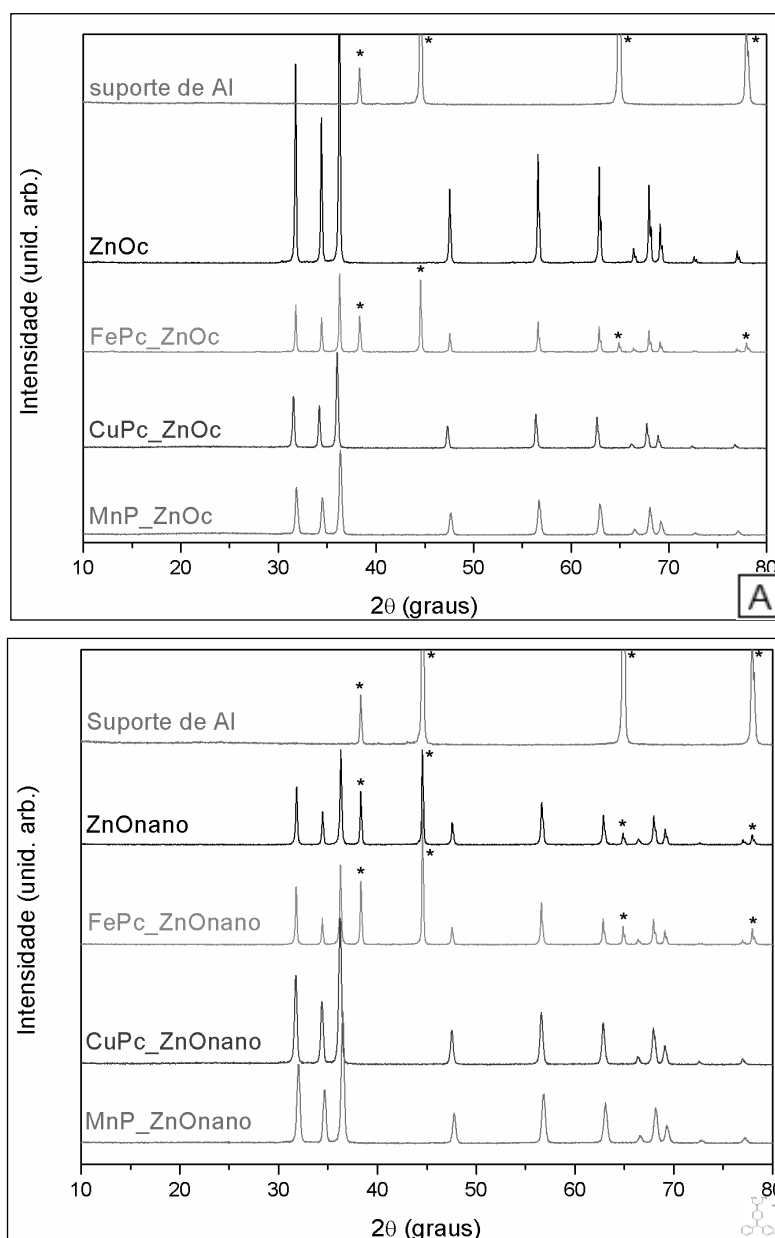


Figura 13: Difractogramas dos sólidos A) ZnO, FePc_ZnO, CuPc_ZnO, MnP_ZnO, B) ZnOnano, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOnano e MnP_ZnOnano.

Os picos marcados com asteriscos são correspondentes aos picos do suporte de alumínio utilizado como porta amostra nas análises.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O sólido ZnOc, obtido comercialmente, e o sólido ZnOnano, preparado nesse trabalho, foram analisados comparativamente por MEV (Figura 14A e 14B, respectivamente).

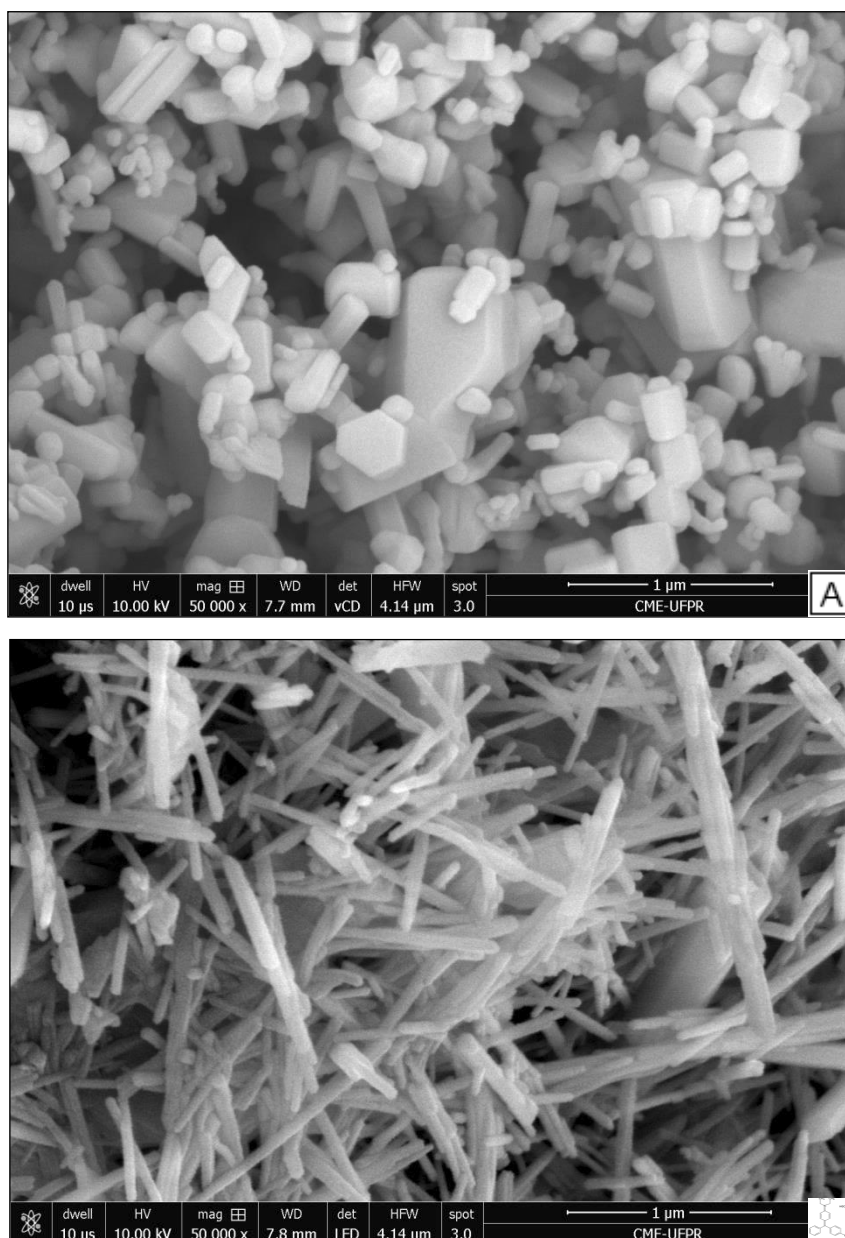


Figura 14: Imagens de MEV de A) sólido ZnOc com escala de imagem de 1 µm e B) sólido ZnOnano com a mesma escala de imagem.

Observa-se na Figura 14A que o sólido ZnOc apresenta morfologia variada, com partículas em forma de paralelepípedos e cubos de tamanhos variados de quase 1 μm até 80 nm. Na Figura 14B observa-se que ao se utilizar a metodologia descrita na literatura [66] para a preparação do ZnOnano, o sólido resultante apresenta uma morfologia de partículas de tamanho relativamente uniforme e em forma de bastões e varas como já era esperado, diferentemente do sólido de ZnOc (Figura 14A).

Na Figura 15 observa-se as imagens de MEV do sólido de ZnOnano após ser revestido por sílica preparada pelo processo sol-gel básico (ZnO@SiO₂). É evidente nessas imagens a manutenção da morfologia de bastões provenientes do sólido ZnOnano [66], corroborando as análises de DRX (Figura 10), a qual indica a manutenção do padrão cristalográfico após o revestimento dos ZnOnano com sílica para a formação do ZnO@SiO₂ [66,69].

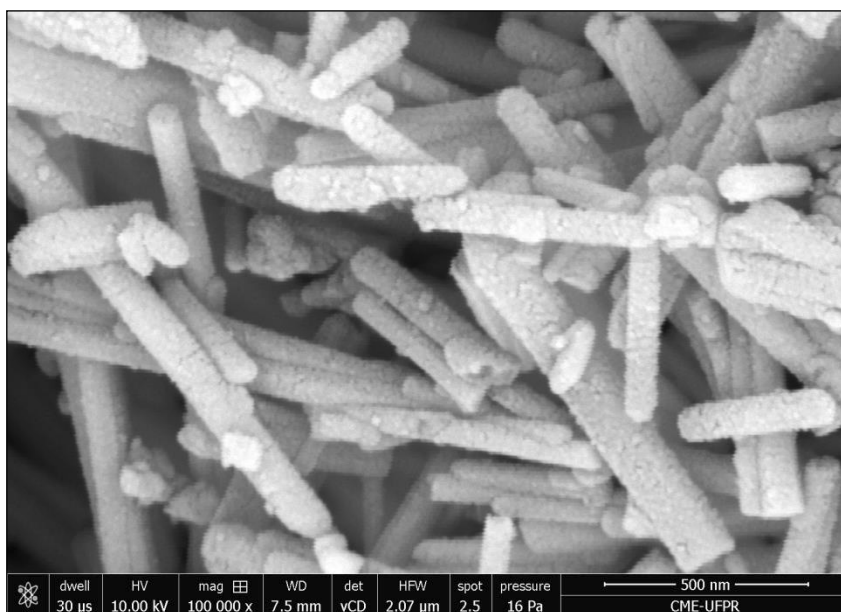


Figura 15: Imagens de MEV do sólido ZnO@SiO₂ com escala de imagem de 0,5 μm .

Nas Figuras 16 são apresentadas as imagens MEV do sólido NTS, nas quais é visível a presença de grande quantidade de nanotubos ocos, alguns deles com morfologia hexagonal e não cilíndrica (Figura 16B), de diferentes tamanhos de comprimento e raio, confirmando o sucesso do processo de remoção do *template* ZnOnano do sólido ZnO@SiO₂ por meio da lavagem com

solução ácida de HCl, resultando no sólido denominado NTS, como era esperado, visto que o HCl reage com o ZnO, transformando-o em íon Zn^{2+} , sendo assim retirado o *template* do interior da estrutura de sílica.

Na Figura 16B é possível ver com mais detalhes a formação do sólido NTS com morfologia tubular internamente oca, obtido após o tratamento do sólido ZnO@SiO_2 com HCl, como o esperado (detalhe dos tubos ocos com círculo vermelho na figura) [66].

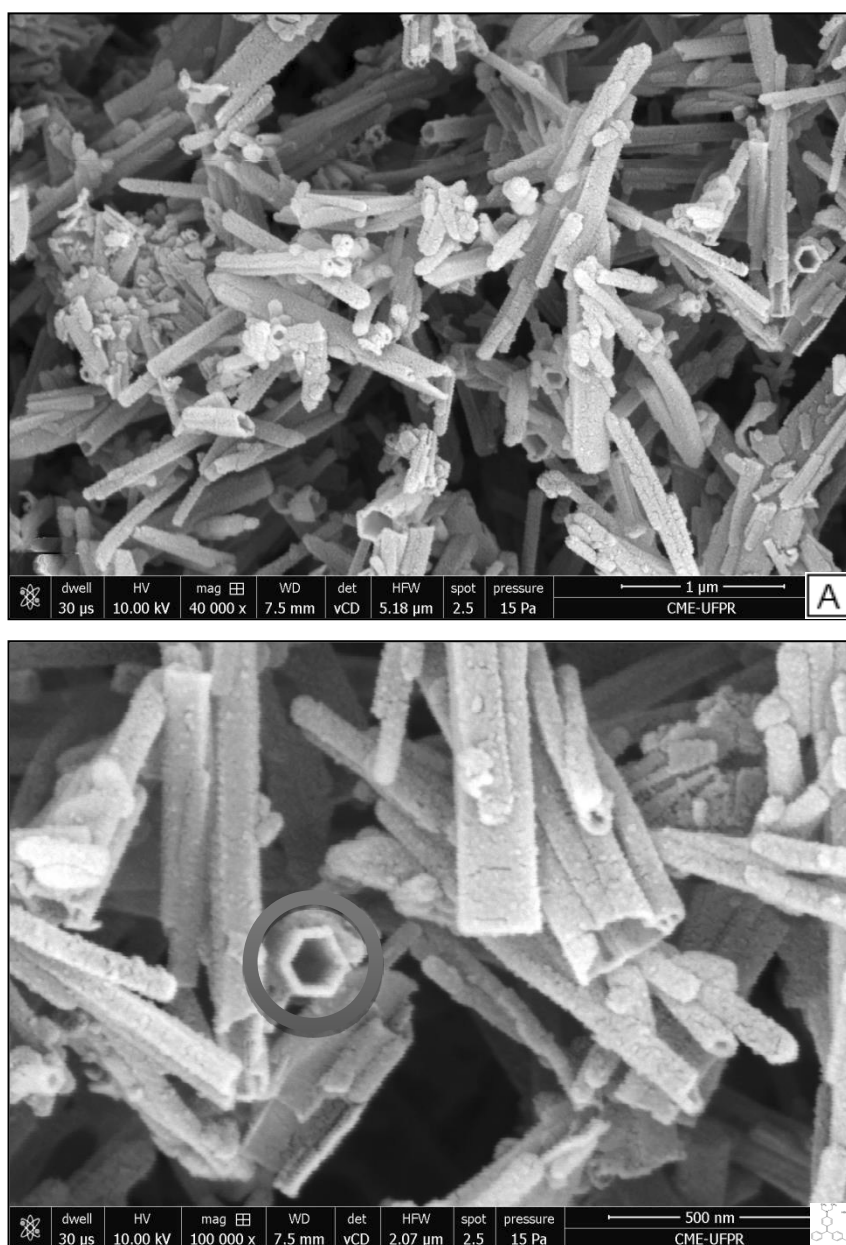


Figura 16: Imagens de MEV do sólido NTS sintetizado a partir do ZnOnano com escala de imagem de 1 µm e B) com escala 0,5 µm, com destaque na formação da morfologia tubular hexagonal, internamente oca.

A Figura 17 apresenta a sequência de sólidos sintetizados, partindo do sólido ZnOnano, o qual foi recoberto com uma camada de sílica por meio do processo sol-gel hidrolítico básico (conforme reação indicada na Figura 18) [78], formando assim o sólido ZnO@SiO₂ seguido então da retirada do *template* (sólido ZnOnano) por meio de lavagem com HCl, para então levar a produção do sólido NTS.

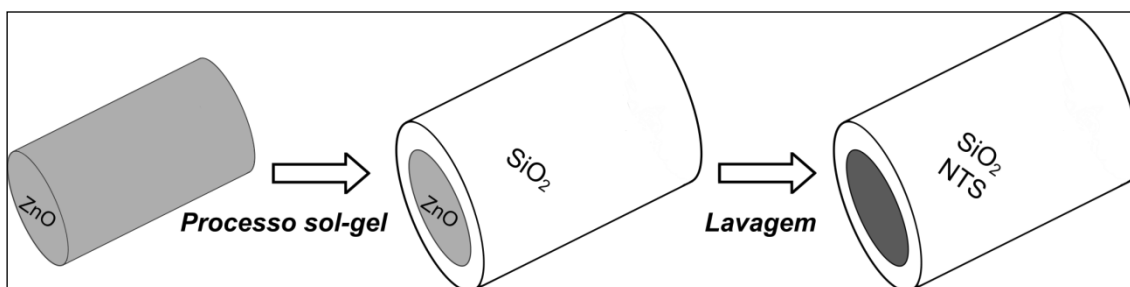


Figura 17: Representação esquemática do processo de síntese do NTS a partir do ZnOnano, passando pela estrutura *core@shell* ZnO@SiO₂ [66], o qual foi confirmado a partir das imagens de MEV.

Por meio da análise das imagens de MEV pode-se inferir que a morfologia e tamanho inicial do sólido ZnOnano é de fundamental importância para a morfologia final da sílica obtida no sólido NTS, como o relatado na literatura [66].

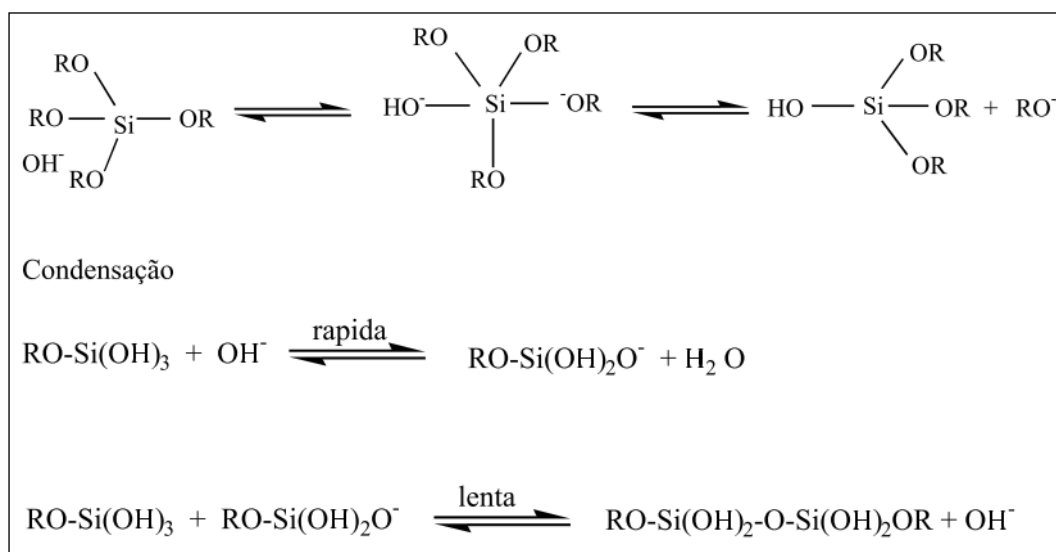


Figura 18: Mecanismo proposto para a formação de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico básico, esquema adaptado de Nassar (2002) [78].

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na Figura 19 e na Figura 1 do Apêndice (Figura Ap1) encontram-se as imagens de MET dos sólidos ZnOc e ZnOnano, que evidenciam a diferença entre as morfologias dos sólidos ZnOc e ZnOnano, corroborando o observado nas imagens de MEV (Figura 14).

O sólido ZnOc apresenta partículas de formas irregulares (Figuras 19A e Figura Ap1A), de diversos tamanhos e comprimentos, sem um padrão específico. As imagens referentes às estruturas do sólido ZnOnano (Figura 19B, Figura Ap1B e Ap1C) mostram sólidos em forma de bastões, com comprimento na escala de micrômetros e diâmetro em escala nano, como o reportado na literatura por Cheng e Samulski [69] e Hou et al [66], que reportam o preparo do sólido ZnO na morfologia de nanobastões.

O conjunto de resultados obtidos pela análise do sólido ZnOnano preparado, usando as técnicas de caracterização de DRX, MEV e MET, sugerem a obtenção do sólido ZnOnano por Cheng e Samulski [69] e Hou et al. [66].

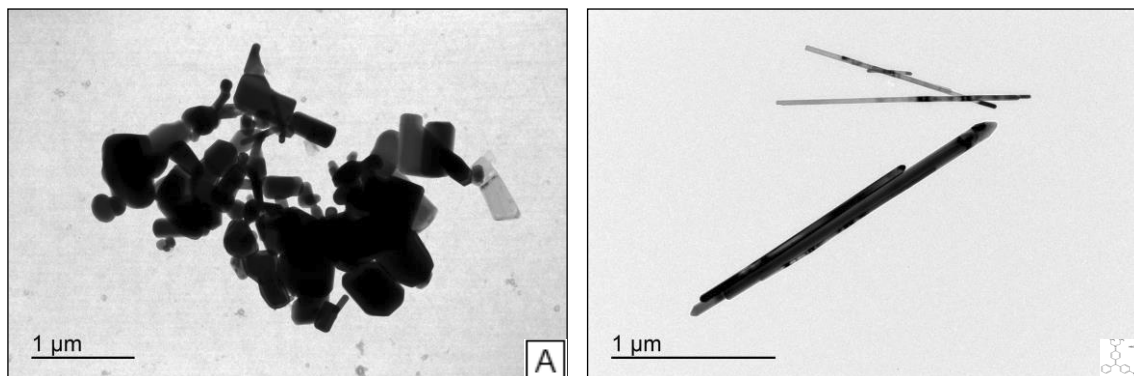


Figura 19: Imagens MET dos sólidos A) ZnOc (escala 1 μm) e B) ZnOnano (escala 1 μm).

Nas imagens de MET do sólido ZnO@SiO₂ (Figura 20 e Figura Ap2) é possível observar partículas na forma de nanobastões (região mais escura, central) e o seu recobrimento por uma camada mais clara (parede de cor cinza claro, no exterior dos nanobastões), o que não é possível ser observado com clareza nas imagens de MEV (Figura 15). Por meio das imagens de MET ainda foi possível estimar o tamanho da parede de revestimento formada em aproximadamente 10 nm. Tal imagem sugere a obtenção do sólido de ZnO

recoberto por sílica (ZnO@SiO_2), como o reportado por Hou e colaboradores [66].

Após a retirada do ZnOnano por lavagem do sólido de ZnO@SiO_2 com ácido clorídrico, as imagens de MET obtidas (Figura 21 e Figura Ap3) apresentam partículas nas quais observa-se o desaparecimento da região interna mais escura (atribuída a presença de ZnOnano) observada na Figura 20, sugerindo a eliminação do sólido de ZnO após o tratamento com HCl, conforme indicado na Equação 6. Além disso, pode-se observar que resta após tratamento com ácido, a parede de sílica que havia sido formada ao redor do sólido ZnO usado como *template* e presente no sólido de ZnO@SiO_2 [66].

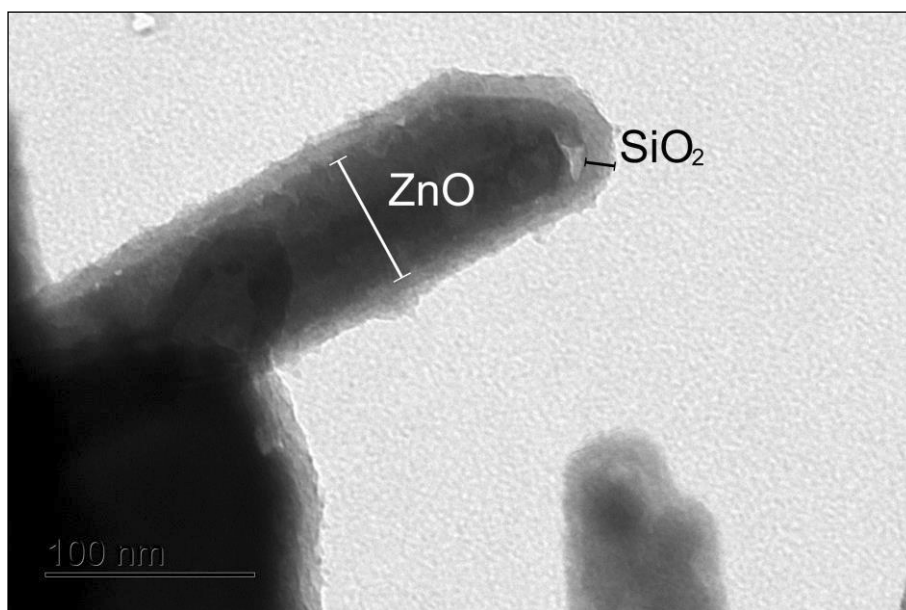
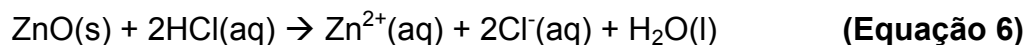


Figura 20: Imagem MET do sólido ZnO@SiO_2 , em escala de 100 nm. Observa-se uma camada de cor cinza menos intensa ao redor dos nanobastões (de cor mais escura), que pode ser atribuída a formação de sílica revestindo o sólido de ZnO.

Por meio das imagens de MET dos sólidos ZnOnano (Figura 19), ZnO@SiO_2 (Figura 20) e NTS (Figura 21), pode-se concluir que o processo sintético aqui adotado foi eficiente para a formação dos NTS.

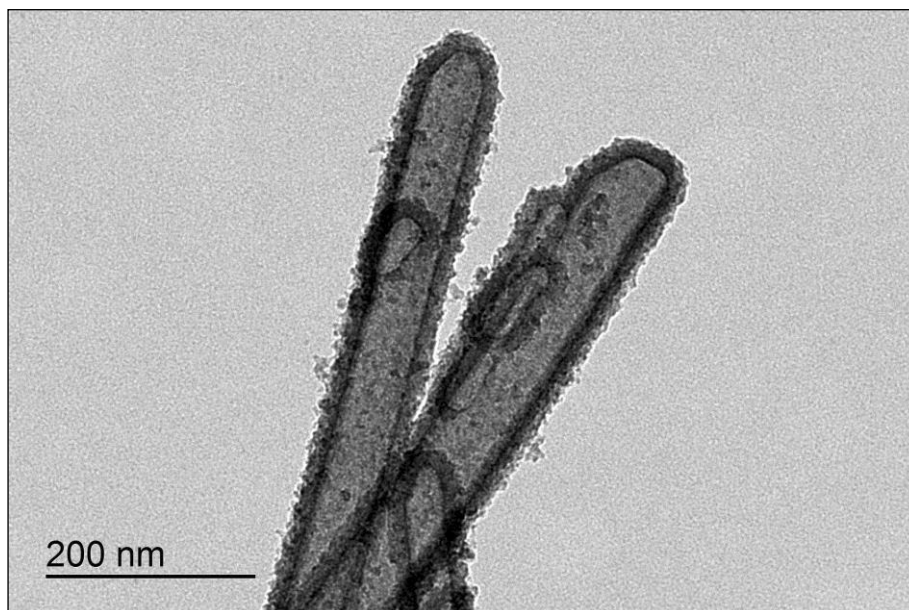


Figura 21: Imagem de MET do sólido NTS, em escala de 200 nm obtido após o tratamento do sólido ZnO@SiO_2 com HCl para a eliminação do *template* de ZnOnano.

Hou et al. reportaram o mesmo processo para a síntese de NTS a partir de *template* de ZnOnano, no qual é também observado por meio de imagens de MET a retirada do *template* após tratamento com HCl [66], indicando assim o sucesso na síntese dos NTS reportado no presente trabalho. Outro fato reportado pelos autores é que o controle das dimensões do *template* de ZnOnano, tais como tamanho, comprimento e espessura, é de fundamental importância para o controle do diâmetro dos NTS [66], o que também é observado no presente trabalho.

Os sólidos resultantes das imobilizações dos complexos FePc, CuPc e MnP nos sólidos suportes NTS, sílica funcionalizada, ZnOc e ZnOnano (sólidos FePc_NTS, FePc_sf, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) foram analisados por MET (Figuras 22 a 25).

Nas imagens resultantes da análise de MET sólido FePc_NTS (Figura 22A a Figura Ap4), obtido após a imobilização da FePc no sólido NTS, é possível observar aglomerados de partículas razoavelmente esféricas ao redor e no interior dos nanotubos do sólido NTS, sugerindo a presença de aglomerados de FePc [79] nesse sólido. Além disso, é possível observar

também que não existe uma distribuição regular das partículas do complexo ao redor dos NTS.

Ju et al. relatam a imobilização de derivados de ftalocianinas de cobalto(II) tetranitro substituídas no sólido Atapulgita, que se trata de uma espécie de argila hidratada de silicato de alumínio e magnésio, constituída por uma rede tridimensional de hastes densamente empacotadas, na qual é observado, por meio de imagens de MET, o aparecimento de pequenos aglomerados de MPc distribuídos ao longo do suporte de argila [80].

Fashina et al. realizaram um estudo no qual imobilizaram ftalocianinas de zinco substituídas com grupos amino em nanopartículas esféricas de sílica funcionalizada com grupos COOH [79]. Em tal estudo, por meio de imagens de MET, observou-se a formação de agregados por meio da conjugação de nanopartículas esféricas de sílica e ftalocianinas, as quais são justificadas pela i) alta interação π - π que ocorre entre metaloftalocianinas adjacentes quando essas se encontram no estado sólido e ii) pelo modo como os grupos substituintes das ftalocianinas podem reagir com os grupos funcionalizantes da sílica, permitindo uma quimiosorção por meio da formação de ligação do tipo amida [79].

Apesar de no sólido FePc_NTS a morfologia da sílica utilizada como suporte ser diferente da reportada por Fashina et al., o aparecimento de pontos sugerindo agregações de ftalocianinas nas imagens de MET se repete em ambos os estudos, sugerindo que o empilhamento de ftalocianinas adjacentes por interação π - π tende a ocorrer de fato.

A presença de tais aglomerados de FePc no sólido FePc_NTS e da distribuição irregular desses agregados ao redor dos nanotubos, podem também sugerir uma baixa interação da FePc com o suporte, assim como uma maior interação entre as próprias moléculas de complexos (FePc-FePc), justificada pela forte interação π - π de ftalocianinas vizinhas. Tal fato pode ocorrer uma vez que o sólido NTS foi utilizado como sólido suporte para a imobilização da FePc sem uma funcionalização prévia.

Sorokin [31] reportou que a imobilização de Pc em suportes não modificados ou funcionalizados leva geralmente a uma adsorção física do complexo na superfície do sólido suporte, uma interação mais fraca entre complexo-sólido suporte.

É relatado ainda por esse autor que tal empilhamento de ftalocianinas em sólidos suportes não funcionalizados pode ser ocasionado pela **i)** baixa interação da MPc com o suporte, por conta da fisiosorção e **ii)** alta interação π - π entre ftalocianinas vizinhas. Esses processos pode dificultar ou até mesmo impedir o acesso do substrato ao sítio catalítico da MPc, tornando uma parcela das moléculas de complexo indisponíveis para atuarem como catalisadores [31].

Nas imagens obtidas para a análise do sólido FePc_sf, resultante da imobilização da FePc no suporte de sílica funcionalizada (Figura 22B), não é possível observar com clareza a formação de partículas agregadas sobre o sólido suporte como foi observado na Figura 22A para o sólido FePc_NTS.

Por se tratar de um sólido previamente funcionalizado, espera-se que a interação entre a FePc e a sílica funcionalizada (presente no sólido FePc_sf) seja melhor do que em um sólido suporte não modificado, como, por exemplo, o que foi observado para o sólido FePc_NTS.

Como descrito por Sorokin [31], sólidos suportes modificados previamente podem promover uma maior interação do complexo pelo suporte, do tipo quimiosorção, por ancoramento covalente ou uma fixação eletrostática entre MPc e suporte.

No presente caso, uma interação covalente poderia ser esperada, por meio da interação entre os grupamentos COOH da substituição da FePc com os grupamentos NH₂ presentes na sílica funcionalizada, semelhantemente ao que ocorre no estudo descrito por Fashina et al. [79]. Além disso poderia também ocorrer uma interação do centro de Fe(III) com o grupo funcional da sílica funcionalizada (Figura 23). Essa melhor interação complexo-sólido suporte esperada poderia levar a uma melhor distribuição das FePc ao redor do sólido suporte. Porém, como a sílica funcionalizada, neste caso, é um material amorfo (como pode ser observado no padrão de difração de elétrons apresentado na Figura Ap5) e sem uma morfologia regular, como o apresentado na imagem de MET da Figura Ap6, não é possível distinguir na Figura 22B o limite entre o sólido suporte e os aglomerados de FePc em si. Essa distinção foi vista no sólido FePc_NTS, na Figura 22A, fato atribuído principalmente pela morfologia diferenciada de nanotubos do sólido suporte NTS, o que permite fácil distinção entre o NTS e os agregados de FePc.

Entretanto, por conta da **i)** melhor interação complexo-sólido suporte esperada para o sólido FePc_sf por conta da funcionalização prévia do suporte, como o justificado por Sorokin [31] e **ii)** a alta interação π - π entre FePc adjacentes levando ao seu empilhamento, como observado no estudo de Fashina et al., no qual o agregamento fora observado para a imobilização de ftalcianinas em sólidos suportes previamente modificados [79], semelhantemente ao presente estudo, supõem-se que aglomerados de FePc estejam presentes nos sólidos FePc_sf, porém mais bem distribuídos ao redor do sólido suporte em comparação com o observado para o sólido FePc_NTS.

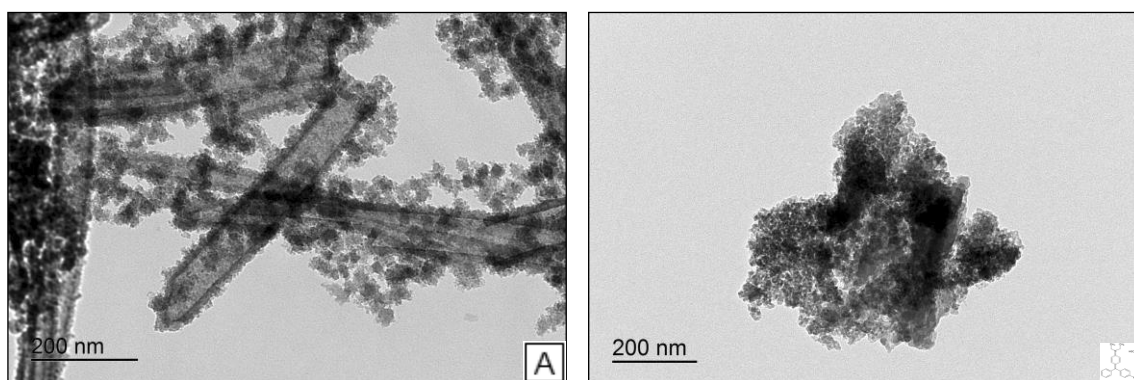


Figura 22: Imagens de MET dos sólidos A) FePc_NTS com aparentes aglomerados de FePc ao redor do nanotubo de sílica (escala 200 nm) e B) FePc_sf (escala 200 nm).

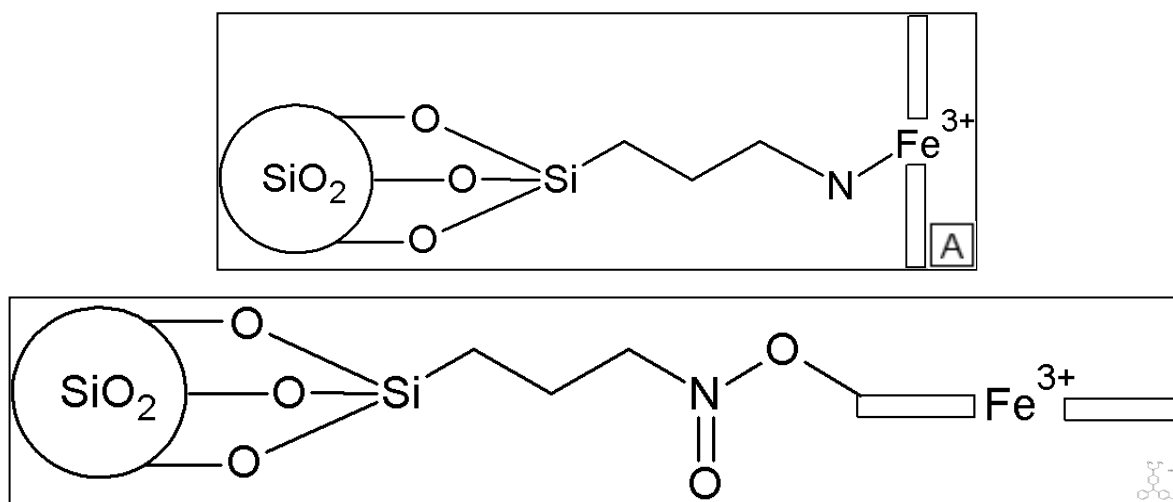


Figura 23: Representação esquemática das propostas de ligação da FePc com a sílica funcionalizada, por meio da ligação do grupamento NH_2 da sílica

funcionalizada com A) o centro de Fe^{3+} e B) como grupamento COOH do complexo.

Por outro lado, uma formação de aglomerados semelhante ao descrito para o sólido FePc_NTS (Figura 22A) pode ser observada nas imagens obtidas para o sólido FePc_ZnOc (Figuras 24A e 24B). Porém, para esse sólido não se observa uma distribuição de pontos de aglomerados isolados (como os observados para o sólido FePc_NTS na Figura 22A e Figura Ap4), mas sim de estruturas planas (cinza claro), ou ainda pontos cinzas mais escuros nas imagens ampliadas (Figura 24B), ao lado de uma estrutura grande cinza escuro (Figura 24A), atribuída ao sólido ZnOc . A presença de tais pontos, semelhantes aos encontrados no sólido FePc_NTS , sugerem que existam aglomerados de FePc por conta da alta interação π - π entre ftalocianinas adjacentes, como o descrito por Fashina et al. [79].

Entretanto, a modificação do suporte sólido, de sílica para ZnO de morfologia irregular (Figura 19) alterou o modo de distribuição da FePc no suporte sólido.

Por meio das imagens de MET e comparando-se os sólidos FePc_NTS com o sólido FePc_ZnOc , observa-se que o sólido no qual foi utilizado nanotubos de sílica como suporte do complexo houve uma melhor distribuição do complexo sobre o sólido, quando se comparadas as imagens do sólido no qual foi utilizado ZnOc como suporte do complexo.

Como já citado por Sorokin [31], a morfologia e a composição do suporte pode direcionar o modo com o qual a MPc pode ser imobilizada no sólido suporte e tal fato pode influenciar diretamente na acessibilidade dos seus sítios catalíticos pelos substratos a serem utilizados na catálise.

Huang et al. relataram a imobilização da porfirina meso-tetrakis(pentafluorfenil)porfirina ferro(III) ($[\text{Fe}(\text{TPFPP})]$) em óxido de zinco [55]. Os autores sugerem que a $[\text{Fe}(\text{TPFPP})]$ estaria ancorada à superfície de ZnO por meio de uma configuração de monocamada [55]. As Pc apresentam uma maior estrutura de ressonância se comparado as porfirinas, e por conta dessa diferença estrutural tenderem a se empilhar mais, visto a maior possibilidade de interação π - π , é possível sugerir que no caso do sólido FePc_ZnOc , pode ter havido a formação de uma camada de FePc ancorada a superfície do sólido

suporte ZnO, semelhante ao descrito por Huang et al. quando da imobilização da [Fe(TPFPP)] sobre o mesmo tipo de sólido suporte, o ZnO.

Por outro lado, nas imagens referentes ao sólido FePc_ZnOnano (Figuras 24C e 24D), não são observados pontos sugerindo a aglomeração pronunciada como pode ser observado em todos os demais sólidos descritos até o momento. É relatado por Sorokin que tanto o valor de *loading* quando a morfologia do suporte podem influenciar diretamente no modo de imobilização da MPc no sólido suporte [31].

Assim, para melhor entender o fato da não observação de pontos que podem ser atribuídos a agregados nas imagens de MET do sólido FePc_ZnOnano, pode ser sugerido duas hipóteses: i) o sólido FePc_ZnOnano pode apresentar uma valor de quantidade de FePc (mol) por massa (g) de sólido (*loading*) inferior ao sólido ZnOc (Tabela 8); nessa situação a formação de aglomerados pode ser minimizada, uma vez que existe uma menor quantidade de ftalocianina para interagir umas com as outras e ii) o sólido FePc_ZnOnano possui uma melhor distribuição de FePc ao suporte se comparado aos demais sólidos, ou seja; a interação FePc-sólido suporte é superior a interação FePc-FePc no caso do suporte ZnOnano [31].

Nas imagens dos sólidos CuPc_ZnOc (Figura 25A e 25B) e CuPc_ZnOnano (Figura 25C e 25D) é possíveis observar, para ambos os sólidos, pontos atribuídos a formação de aglomerados de complexo que podem estar relacionados a presença de MPc (Figura 25B e 25D). Porém a distribuição desses aglomerados parece ser mais dispersa se comparado ao que foi observado para o sólido FePc_ZnOc (Figura 24B).

Quando comparado aos sólidos contendo FePc, a única alteração entre os dois sólidos diz respeito ao íon metálico no centro do anel macrocíclico da ftalocianina. Tal observação pode indicar que, não apenas a morfologia e o material do suporte podem influenciar no modo de imobilização do complexo ao suporte (como o descrito por Sorokin [31]), mas também os tipos de substituintes periféricos nas MPc (como o descrito por Fashina [79]). De fato, além desses fatores, os resultados aqui apresentados sugerem que também o íon metálico com o qual o complexo está metalado pode influenciar nos modos de imobilização do complexo ao suporte.

Analisando as imagens dos sólidos resultantes da imobilização de MnP (Figura 26) tanto no sólido ZnOc quanto no sólido ZnOnano, conclui-se que, diferentemente do que foi observado com as ftalocianinas, não foram observados pontos que possam ser atribuídos a possíveis formações de aglomerados de complexos no suporte (Figura 26B e 26D).

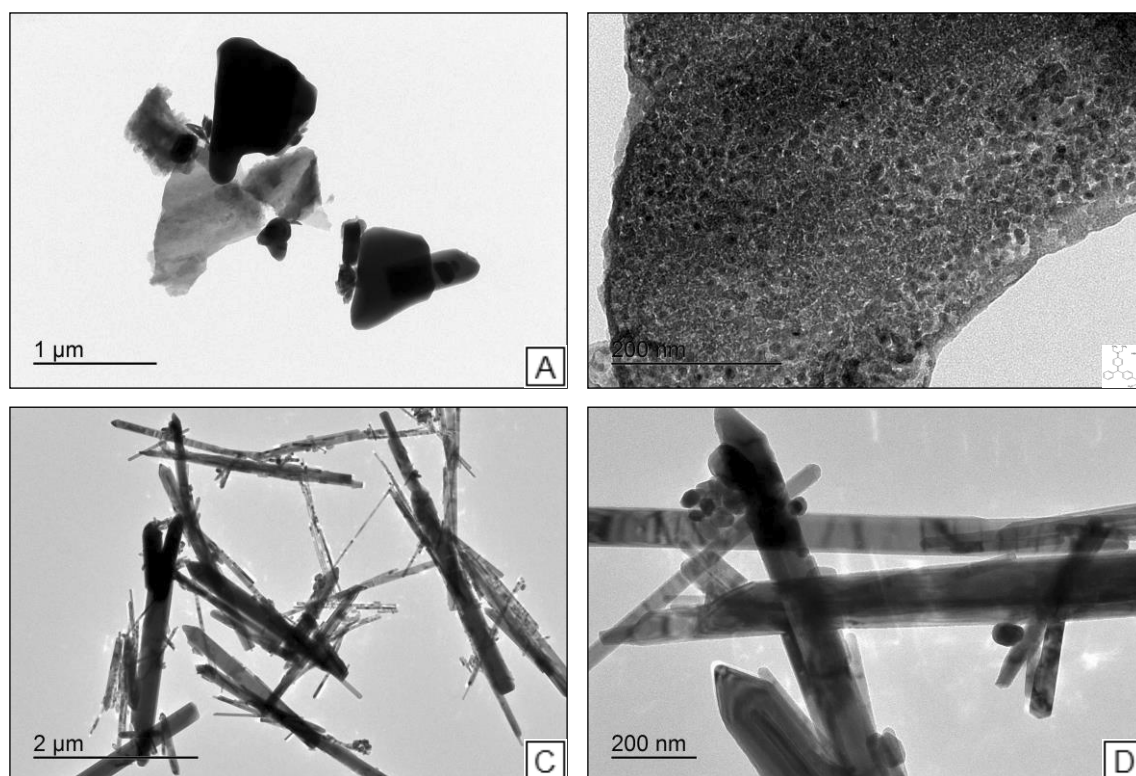


Figura 24: Imagens de MET dos sólidos: A) FePc_ZnOc (escala 1 μm) e B) FePc_ZnOc com ampliação nas imagens dos possíveis agregados de FePc (escala de 200 nm), C) FePc_ZnOnano (escala de 2 μm) e D) FePc_ZnOnano sem aglomerações aparentes como apresentada nos demais sólidos analisados (escala 200 nm).

Essas diferenças observadas nas imagens dos sólidos obtidos podem ser relacionadas aos seguintes fatos: i) O complexo de MnP, por ter uma estrutura macrocíclica de porfirina diferente de ftalocianinas, apresenta uma estrutura de ressonância diferente [31], e tal diferença pode levar a uma minimização nas interações π - π entre espécies vizinhas de MnP e consequentemente aumentar a interação MnP-sólido suporte, uma vez que, como o reportado por Sorokin, não apenas a morfologia e o material do suporte

são relevantes para o modo de imobilização do complexo no suporte, mas também o macrociclo e **ii)** os valores de *loading* dos sólidos contendo MnP foram inferior aos obtidos para as espécies CuPc e FePc (Tabela 8), indicando assim que existe uma menor quantidade de espécies cromóforas por massa (grama) de sólido, minimizando assim a formação e observação de aglomerações no caso dos sólido MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano.

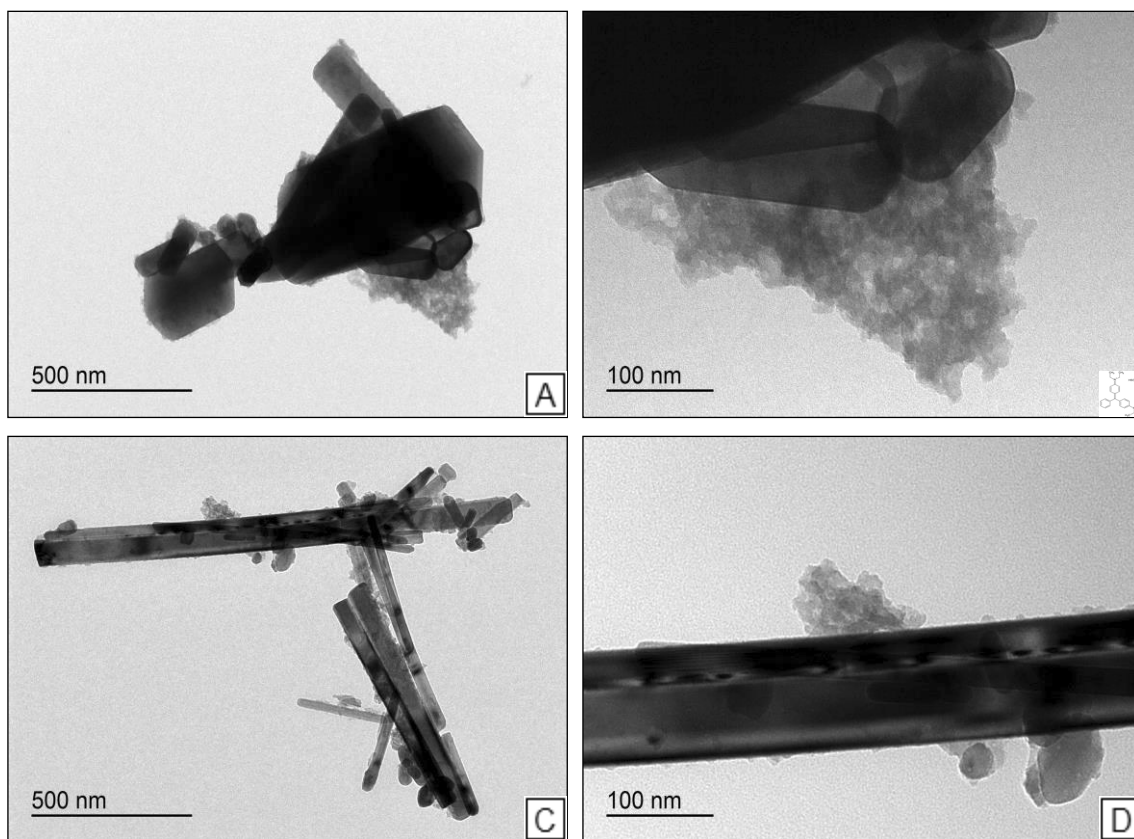


Figura 25: Imagens de MET dos sólidos: A) CuPc_ZnOc (escala 0,5 μm) e B) CuPc_ZnOc com ampliação nas possíveis aglomerações de CuPc (escala de 100 nm), C) CuPc_ZnOnano (escala de 0,5 μm) e D) CuPc_ZnOnano com ampliação nas possíveis aglomerações de CuPc (escala de 100 nm).

Além disso, não pode ser descartado também que o tipo de íon metálico pode influenciar no processo de imobilização e formação de aglomerados.

De forma geral, uma grande quantidade de aglomerados de compostos macrocíclicos cataliticamente ativos pode impedir o acesso dos substratos aos sítios ativos, diminuindo assim a eficiência catalítica dos sólidos, como o

reportado por Sorokin [31]. Tal problema será melhor discutido na avaliação catalítica dos compostos preparados.

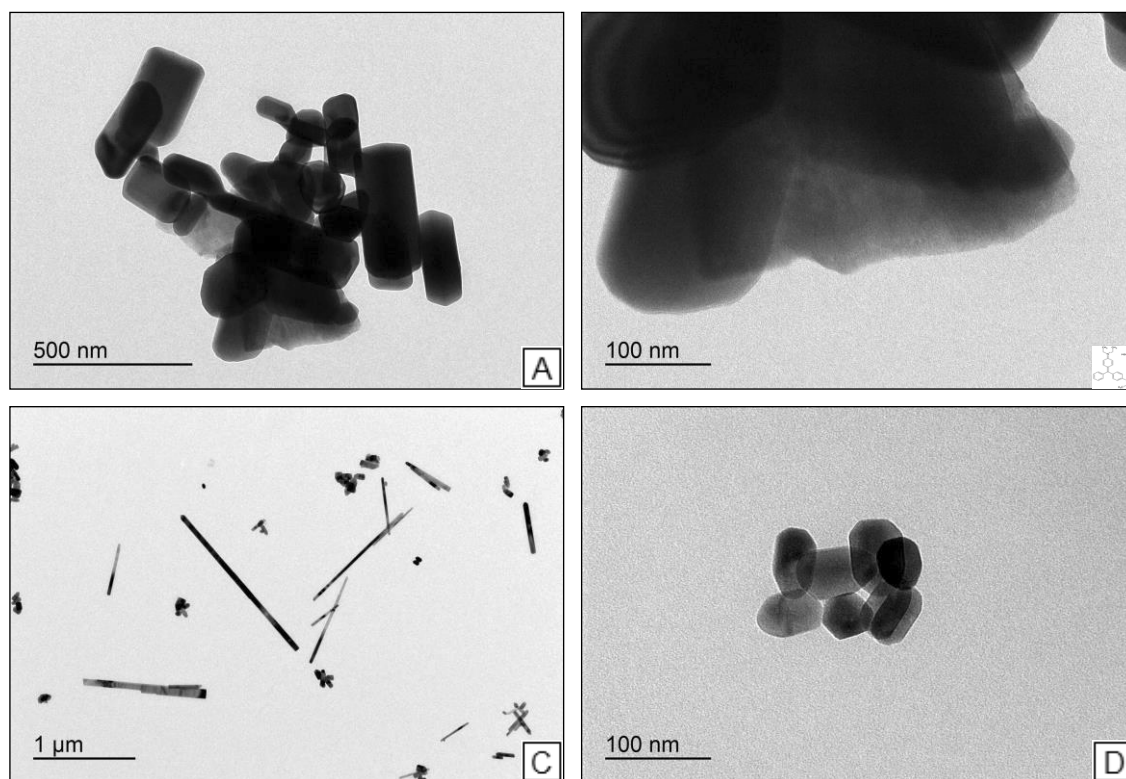


Figura 26: Imagens de MET dos sólidos: A) MnP_ZnOc (escala 0,5 μm) e B) MnP_ZnOc (escala 100 nm), C) MnP_ZnOnano (escala de 1 μm) e D) MnP_ZnOnano (escala 100 nm).

Tabela 6: Observação, por meio das imagens de MET, de aglomerados de compostos macrocíclicos nos sólidos preparados.

Sólido	Observação de aglomerados de complexo
FePc_NTS	Sim
FePc_sf	Não identificável
FePc_ZnOc	Sim
FePc_ZnOnano	Não
CuPc_ZnOc	Sim
CuPc_ZnOnano	Sim
MnP_ZnOc	Não
MnP_ZnOnano	Não

A Tabela 6 apresenta o resumo das observações experimentais quanto a formação de aglomerados por meio das imagens de MET, para os sólidos preparados.

Análise elementar (CHN)

Os sólidos de sílica comercial e sílica funcionalizada (Figura 27B) foram submetidos a análise química elementar (CHN), a fim de se obter as quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes. Tal análise foi realizada para se verificar o sucesso do processo de funcionalização da sílica pelo grupo silano 3-APTS [81] segundo a representação esquemática da Figura 27.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos.

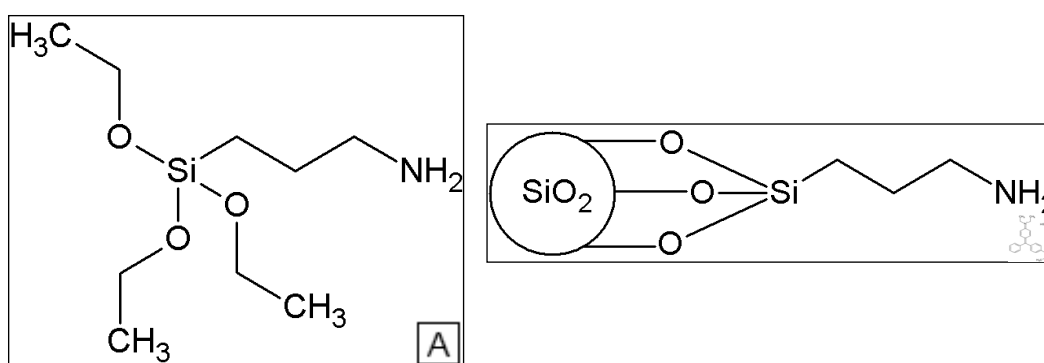


Figura 27: Estrutura esquemática do aminopropiltrietoxissilano, 3-APTS (A) e da sílica comercial funcionalizada (B), indicando a ligação química formada entre o 3-APTS e os grupos silanóis da sílica.

Tabela 7: Dados de porcentagem (m/m) de elementos C, H e N obtidos por análise elementar para os sólidos: sílica comercial e sílica comercial após a funcionalização com 3-APTS.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
Sílica comercial	Zero*	1,04	Zero*
Sílica comercial funcionalizada	10,23	2,52	2,53

*Valores abaixo de 0,3% na análise são considerados zero (recomendação do fabricante).

** Valores de porcentagem m/m.

A sílica comercial apresenta apenas os elementos silício e oxigênio em sua composição. No entanto, é esperada pequena porcentagem de hidrogênio, que pode estar presente por conta da presença de H₂O de hidratação nesse sólido, apesar do tratamento prévio realizado no sólido antes da análise visando a sua secagem. Assim, não é esperada a presença de carbono e nitrogênio no sólido de sílica comercial, como foi comprovado na análise (Tabela 7).

O silano 3-APTS (Figura 27A) é um composto orgânico que contém tanto C, N e H e a presença desses elementos na análise confirmam a funcionalização do sólido.

A partir dos resultados obtidos da Tabela 7, pode-se calcular a quantidade de funcionalização presente no sólido de sílica funcionalizada, que foi de 1,7 mmol de 3-APTS por massa (g) de sílica. Os cálculos foram baseados no elemento nitrogênio.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS)

Os sólidos preparados nesse trabalho foram analisados por UVVIS no modo de reflectância, a fim de se determinar o *gap* óptico de cada material (Figura 28) [71,74].

Os *gaps* ópticos para todos os sólidos foram determinados a partir de uma reta tangente traçada junta à banda em aproximadamente 380 nm e sua intersecção com o eixo das abcissas como o descrito por Vallejo et al. [82]. Os valores obtidos se encontram na Tabela 8.

É possível observar que apesar do ZnO em diferentes morfologias (ZnOc e ZnOnano) ter sido utilizado como suporte para os diferentes complexos os valores de *gap* óptico não sofreram modificações significativas pela adição dos complexos, sofrendo somente pequenas alterações, entre 0,01 e 0,05 eV. Esse fato sugere que, tanto a morfologia do ZnO quanto as interações complexo-suporte não parecem alterar consideravelmente a diferença entre os níveis energéticos da banda de condução (bc) e da banda de valência (bv) dos sólidos [83].

Vinu e Madras [14] relataram que o *band gap* do ZnO é de 3,2 eV, valor característico para a classe dos materiais semicondutores. Assim, no presente

trabalho, todos os sólidos preparados mantiveram principalmente o valor do *gap* atribuído ao ZnO, sugerindo a manutenção da sua característica semicondutora.

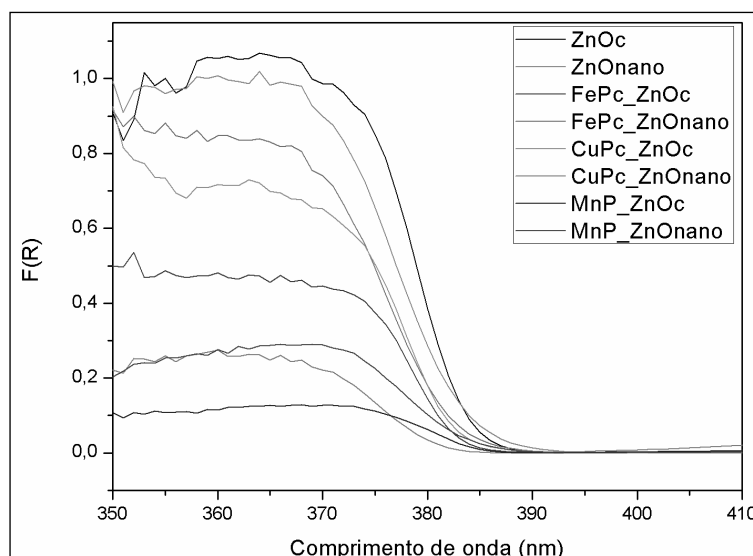


Figura 28: UVVIS no modo de reflectância dos sólidos ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano, na região entre 350 e 410 nm.

Tabela 8: Valores de *gap* óptico obtidos por meio dos espectros de UVVIS de amostras sólidos no modo reflectância.

Sólido	Gap óptico (eV)	Sólido	Gap óptico (eV)
ZnOc	3,23	ZnOnano	3,21
FePc_ZnOc	3,24	FePc_ZnOnano	3,24
CuPc_ZnOc	3,24	CuPc_ZnOnano	3,26
MnP_ZnOc	3,22	MnP_ZnOnano	3,23

Albay et al. reportaram que a imobilização de metaloftalocianinas em sólidos semicondutores pode alterar o valor de *band gap* do sólido final [27]. Nesse estudo os autores imobilizam derivados de ftalocianinas de cobre(II) com pontes fenólicas azometínicas em TiO₂, obtendo o sólido denominado pelos autores de CuPc/TiO₂, para ser utilizado como fotocatalisador para a redução de Cr(VI) e inativação da bactéria *E. coli* para o tratamento de

efluentes. Foi observado que o sólido final CuPc/TiO₂ apresenta um *band gap* intermediário entre o TiO₂ e a metaloftalocianina [27].

Os resultados apresentados na Tabela 8 permitem concluir que a imobilização de MPc não alteram significativamente o *gap* óptico do sólido, condizente com a alteração de 0,03 eV proposta por Albay et al. [27].

Chen et al. [71] apresentaram três métodos para a síntese de nanopartículas de ZnO (método de precipitação, metodologia sol-gel e método hidrotermal), pelos quais são obtidos sólidos de ZnO com diferentes morfologias. Foi observada uma morfologia esférica de ZnO quando utilizado o método da precipitação, uma morfologia do tipo cadeia quando utilizado o método sol-gel e uma morfologia de bastões quando utilizado a metodologia hidrotermal [71].

Além disso, Chen et al. observaram, por meio do tratamento de espectros de absorção das nanopartículas de ZnO, que cada um dos métodos de síntese leva a sólidos de ZnO com diferentes energias de *band gap*, sendo 3,444 eV, 3,333 eV e 3,369 eV para os métodos de precipitação, sol-gel e hidrotermal, respectivamente [71]. Tal estudo propõe então que não apenas o tipo do material, mas também a metodologia de síntese e a morfologia do sólido semiconductor pode alterar o valor do *band gap* do material [71].

Entretanto, no presente trabalho, as diferentes morfologias do ZnO aqui investigados não mostraram alterações significativas no valor de *band gap*, como reportado por Chen et al. Assim, a morfologia aqui estudada não aparenta influenciar consideravelmente as propriedades ópticas dos sólidos.

Chen et al. ainda reportaram que a diferença de morfologia e de energia de *gap* óptico resulta em uma diferença na atividade fotocatalítica dos semicondutores na degradação do corante laranja de metila. Foi constatado que o ZnO que apresenta maior eficiência de degradação foi o obtido por metodologia de precipitação, com valor de *band gap* de 3,4 eV [71].

Assim, diferentes valores de *gap* óptico poderiam justificar uma diferença na atividade fotocatalítica na degradação de corantes, porém, no presente estudo, os valores de *gap* óptico obtidos não apresentaram diferenças significativas. Assim, acredita-se que as possíveis diferenças na atividade fotocatalítica entre os materiais aqui obtidos (e discutidas a seguir) devem ser

causadas por outros fatores, que serão discutidos com mais detalhes ao longo do presente trabalho.

Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A Figura 29 apresenta os espectros de EPR para os sólidos FePc, FePc_ZnOc e MnP_ZnOc. Os sólidos resultantes dos complexos em ZnOnano também foram analisados e apresentaram sinais semelhantes.

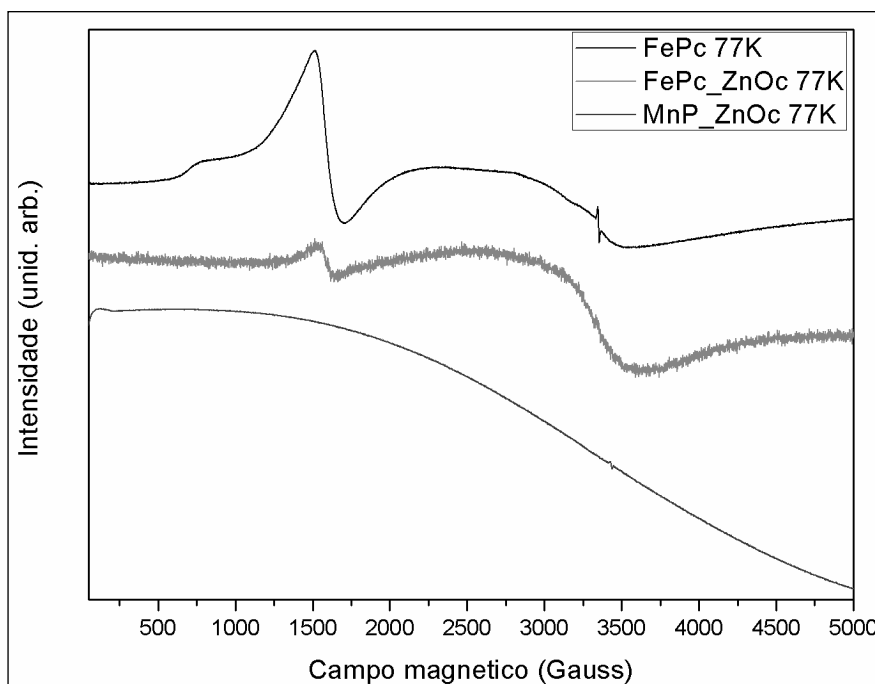


Figura 29: Espectros de EPR de amostra dos sólidos FePc (preto), FePc_ZnOc (vermelho) e MnP_ZnOc (azul). Todas as análises foram realizadas a 77K.

O espectro de EPR do complexo FePc (Figura 29, linha preta) apresenta um sinal característico de Fe(III) spin alto em simetria rômica, com $g = 4,3$ (entre 1000 e 2000 Gauss). Esse sinal é semelhante ao que foi descrito por Tsuiki et al. para este mesmo complexo [72].

É possível observar no espectro de RPE do sólido FePc_ZnOc (Figura 29, linha vermelha) sinal semelhante em $g=4,3$, no entanto em menor intensidade, indicando também a presença da espécie Fe(III) no sólido analisado.

Apesar de sinal de Fe(III) estar presente nos espectros de EPR de ambos os sólidos (complexo FePc e sólidos FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano), não é possível desconsiderar a presença de outras espécies de ferro que não são ativas na análise de EPR nas condições utilizadas na análise como é o caso de espécies de Fe(II), (EPR silenciosa embora seja uma espécie paramagnética).

Além do sinal típico de Fe(III) spin alto em $g=4,3$, observa-se também um sinal nas imediações de $g=2$ (próximo de 3500 G) de baixa intensidade e de largura de linha estreita (menor que 10 G). Tal sinal, sua localização e características sugerem a presença de espécies radicalares nas amostras analisadas.

As intensidades dos sinais de Fe(III) nas duas amostras (FePc e FePc_ZnOc) se mostraram bem diferentes, como era esperado visto que no sólido FePc_ZnOc (Figura 29, linha vermelha) a quantidade de FePc por massa de sólido (*loading*) está na faixa de 2×10^{-5} mol/g (como será discutido posteriormente na Tabela 10) [84].

O espectro de EPR do sólido MnP_ZnOc (Figura 29, linha azul) apresentou-se silencioso exceto por um pequeno sinal de baixíssima intensidade na região de $g=2$. Esse comportamento (ausência de sinal) é esperado para amostras contendo Mn(III), nas condições analisadas. Friedermann et al. [35] observou a mesma característica no sinal de EPR de espécies de diferentes Mn(III)porfirinas.

No entanto, mesmo para esse sólido não se pode descartar a presença de outras espécies de manganês uma vez que a quantidade de MnP no sólido está na faixa de 1×10^{-5} mol por massa de sólido. Caso espécies de Mn(II) estejam também presentes no sólido analisado essas espécies poderiam apresentar sinais na região de $g=2$ de intensidade proporcional a sua quantidade no sólido.

4.2. DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) DOS COMPLEXOS FePc E CuPc

A FePc (Figura 6A) é um sólido escuro, próximo ao preto. Quando solubilizada em DMSO, com o auxílio de ultrassom, dá origem a uma solução de cor verde escura intensa.

O espectro de UVVIS da solução de FePc apresenta uma banda na região de 350 nm que é denominada de banda B ou Soret, originada da transição eletrônica dos níveis π mais internos até o LUMO [27]. Além disso, também é observada uma banda em 688 nm denominada Q, a qual é atribuída à transição $\pi\pi^*$ do orbital ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO) proveniente do macrociclo do anel da ftalocianina (Figura 30, linha preta) [85,86].

Nesse trabalho a absorptividade molar da banda Q em 688 nm (ϵ) foi determinada (Tabela 9).

A CuPc (Figura 6B) por sua vez é um sólido azul escuro, que quando solubilizado em H_2O , com o auxílio de ultrassom, dá origem a uma solução de cor azul intensa. O espectro de UVVIS da solução de CuPc apresenta a banda Soret na região de 350 nm [27] e a banda Q em 603 nm (Figura 30, linha vermelha) [85,86].

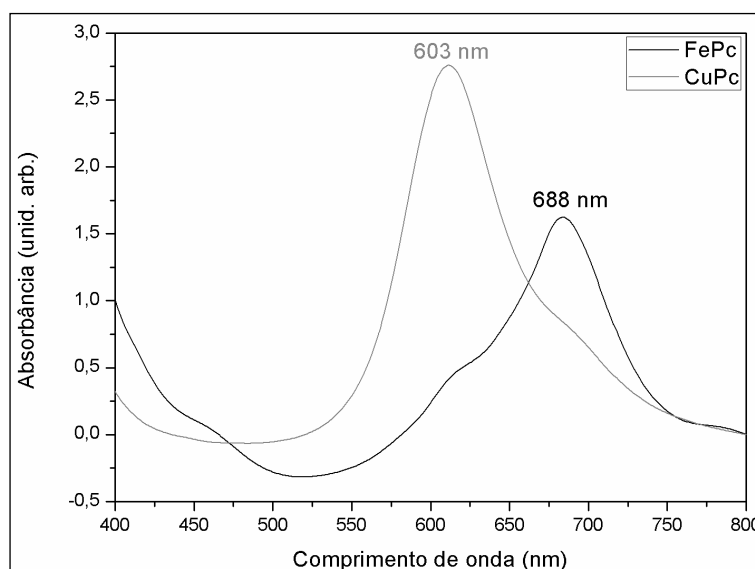


Figura 30: Espectro de UVVIS da solução da FePc em DMSO:EtOH (linha preta) e da solução aquosa de CuPc (linha vermelha).

Nesse trabalho a absorptividade molar da banda Q em 603 nm (ϵ) foi determinada (Tabela 9).

Para calcular a quantidade de complexo imobilizado nos sólidos suporte preparados nesse trabalho de forma indireta, por meio da análise de UVVIS dos sobrenadantes e solventes resultantes do processo de imobilização e lavagem, foi necessário conhecer o valor da absorptividade molar (ϵ) dos complexos em uma de suas bandas de maior intensidade, visto que a partir do conhecimento do ϵ e levando-se em consideração a lei de Lambert-Beer (Equação 2) é possível determinar a concentração de complexo presente nas soluções resultantes dos processos de imobilização.

Para cada solução de complexo analisada foi obtido um gráfico de absorbância (A) por concentração de complexo (C), no qual o coeficiente angular da reta obtida é correspondente ao ϵ dos complexos. Os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 31.

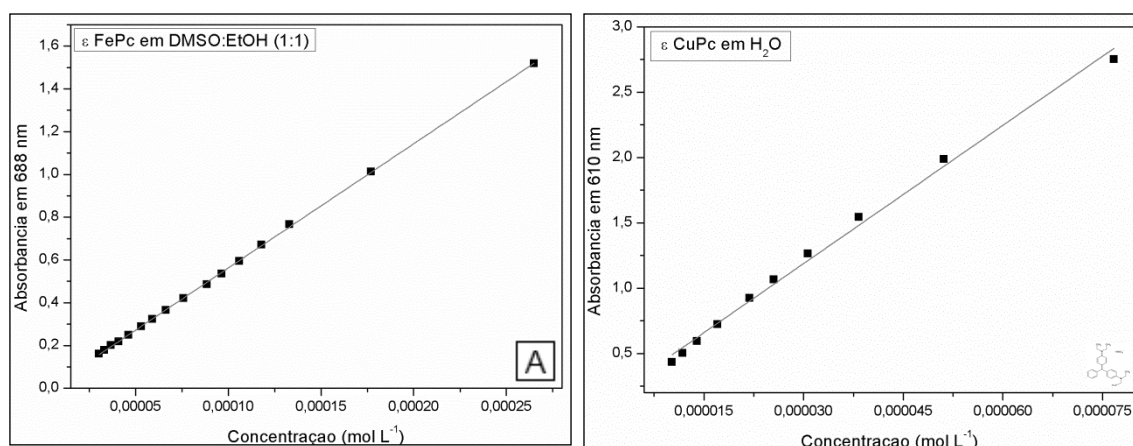


Figura 31: Gráfico de absorbância *versus* concentração (AxC) para a determinação do ϵ da banda Q da A) FePc em solução de DMSO:EtOH (688 nm) e B) CuPc em solução aquosa (603 nm).

As porfirinas apresentam também uma intensa banda na região de 400 nm denominada também de Banda Soret além de quatro bandas na região do visível denominadas Q.

As porfirinas quando metaladas com manganês apresentam grande deslocamento da banda Soret para maiores comprimentos de onda, além de redução das bandas Q de 4 para 2.

A Figura 32 apresenta os espectros da porfirina e da MnP utilizadas nesse estudo. É possível observar a banda Soret da porfirina base livre em aproximadamente 424 nm e em contrapartida a banda Soret da MnP na região de 461 nm. Tal deslocamento de 424 nm é útil para caracterizar a formação do complexo [87,88].

A absorptividade molar da banda Soret do complexo MnP em 461 nm, foi previamente determinada por outros integrantes do grupo de pesquisa, em procedimento experimental similar ao descrito nesse trabalho para os complexos de ftalocianinas [1].

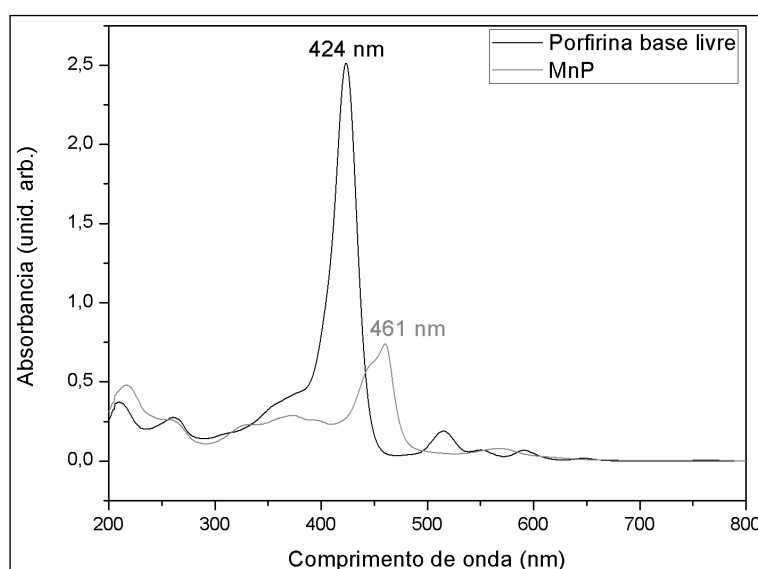


Figura 32: Espectros de UVVIS das porfirinas base livre (linha preta) e MnP (linha azul), ambos espectros realizados em MeOH.

Tabela 9: Valores de ϵ calculados por meio da linearização do gráfico de absorbância *versus* concentração ($A \times C$) para os complexos FePc e CuPc e valor de ϵ para a MnP obtido previamente por demais integrantes do grupo de pesquisa [1].

Complexo	Denominação da banda	λ (nm)	Absortividade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
FePc	Q	688	5428
CuPc	Q	603	34777
MnP	Soret	461	13600

Na Tabela 9 encontram-se os valores médios dos ϵ para os compostos FePc e CuPc, determinados para suas bandas Q, em 688 nm e 603 nm, respectivamente, e para o composto MnP, determinado em sua banda Soret, em 461 nm.

4.3. IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NOS SÓLIDOS PREPARADOS

Para todos os sólidos suporte preparados (ZnOc, ZnOnano, sílica comercial e sílica funcionalizada) foi utilizada uma solução estoque de FePc de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com exceção do sólido suporte NTS, no qual foi utilizada uma solução de FePc de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para os complexos CuPc e MnP foi mantida a concentração de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, independente do sólido a ser utilizado como suporte. Para se determinar a quantidade de complexo imobilizada em cada sólido suporte a quantidade de metaloftalocianina imobilizada foi determinada por meio de duas técnicas: i) UVVIS (determinação indireta da quantidade de matéria de complexo) e ii) ICP-OES (determinação direta da quantidade de matéria de metal presente no sólido vinda do metalocomplexo).

A quantidade de complexo retida em cada sólido foi determinada indiretamente, pela medida da diferença da concentração inicial (C_0) e final (C_f) de complexo na solução, utilizando a técnica de UVVIS e pelo prévio conhecimento da absorvidade molar do complexo no solvente da reação utilizado processo de imobilização [57], por meio da Equação 3.

A quantidade de complexo imobilizada foi determinada diretamente por meio da quantificação de Fe na amostra utilizando a técnica de ICP-OES [62], uma vez que se pode afirmar que 1 mol de metal é igual a 1 mol de complexo no sólido.

Em ambas as técnicas também foram calculadas as porcentagens de imobilização do complexo no suporte, que se relaciona a quanto de complexo adicionada no processo de imobilização foi de fato imobilizada no sólido, a qual foi determinada diretamente pela diferença das massas de complexo inicial e final, retida no suporte.

Os valores de *loadings* (quantidade de matéria de complexo por massa (g) de sólido resultante da imobilização) e porcentagem de imobilização para cada suporte testado se encontram na Tabela 10.

O complexo FePc foi o primeiro a ser utilizado nos processos de imobilização no sólido NTS, como resultado foi obtido o sólido FePc_NTS. Comparando os valores de *loading* para os diferentes sólidos, observa-se que o sólido FePc_NTS apresenta um *loading* superior aos demais sólidos. Acredita-se que tal fato tenha ocorrido devido à maior concentração inicial de FePc utilizada na reação e a morfologia do suporte que pode ter favorecido o processo de imobilização [31].

Apesar do valor de *loading* e porcentagem de imobilização altos, observou-se nas imagens de MET (Figura 22A) possíveis aglomerados de FePc ao redor do NTS (como já descrito na sessão 4.1.), o que poderia impedir o acesso dos substratos a alguns dos sítios ativos da FePc durante os testes catalíticos.

Assim, devido a esses fatos, optou-se por se utilizar para os demais sólidos uma concentração inicial de FePc inferior ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para os processos de imobilização subsequentes.

Tabela 10: Dados de *loading* e de porcentagem de imobilização dos complexos estudados para os sólidos FePc_NTS, FePc_sc, FePc_sf, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano.

Sólidos	Concentração de complexo $I(\text{mol L}^{-1})$	UVVIS		ICP	
		<i>Loading</i> $I(\text{mol g}^{-1})$	Imobilização $I(\%)$	<i>Loading</i> $I(\text{mol g}^{-1})$	Imobilização $I(\%)$
FePc_NTS	$2,5 \times 10^{-4}$	$5,85 \times 10^{-5}$	95	a.n.	a.n.
FePc_sc	$1,3 \times 10^{-4}$	0	0	0	0
FePc_sf	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-5}$	88	$1,49 \times 10^{-5}$	78
FePc_ZnOc	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-5}$	88	$1,38 \times 10^{-5}$	47
FePc_ZnOnano	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-5}$	90	$1,47 \times 10^{-5}$	73
CuPc_ZnOc	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-5}$	95	a.n.	a.n.
CuPc_ZnOnano	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,59 \times 10^{-5}$	99	a.n.	a.n.
MnP_ZnOc	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-5}$	42	a.n.	a.n.
MnP_ZnOnano	$1,3 \times 10^{-4}$	$8,78 \times 10^{-6}$	31	a.n.	a.n.

a.n.: Análise não realizada

Ao se realizar a imobilização de FePc em sílica comercial não foi observada nenhuma alteração no espectro de UVVIS do sobrenadante da reação, apesar de se ter mantido a solução do complexo em contato com a sílica em agitação pelo dobro do tempo dos demais sólidos, indicando assim que não houve imobilização da FePc no sólido da sílica. Assim, tanto o valor de *loading* quanto a porcentagem de imobilização foram considerados iguais à zero.

Os resultados negativos de imobilização da ftalocianina na sílica comercial sugerem que: **i)** a FePc poderia estar imobilizada por adsorção física no suporte [31,61] visto que o grupamento carboxila poderia estar protonado, por conta da faixa de pH neutro utilizado no processo ou ainda **ii)** a morfologia não regular da sílica comercial não favorece à imobilização, enquanto que a morfologia nanotubular favorece.

Tsuiki et al. reportaram a imobilização dessa mesma FePc em fibras de rayon (seda artificial), porém para garantir a imobilização, os autores utilizaram uma concentração de FePc de $9,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A reação ocorreu em meio básico ($0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$) em um tempo de 24 h, além de terem sido estudadas temperaturas de reação entre 10 e 60 °C [72]. É reportado nesse trabalho que a FePc é solúvel em água apenas em condições de pH acima de 7,0 uma vez que nessa condição os grupamentos COOH periféricos se encontram desprotonados, aumentando a solubilidade da metaloftalocianina em água. Além de aumentar a solubilidade do complexo, os grupamentos COO^- são melhor adsorvidos pelas fibras. Assim, foi constatado por esses autores que quanto maior o pH (acima de pH 5,0), maior a adsorção de FePc na fibra, por conta da maior solubilidade do complexo [72].

Apesar de no presente estudo ter sido utilizado um sólido suporte diferente e solventes diferentes para a imobilização dos complexos se comparado as condições de Tsuiki et al., supõem-se que os resultados negativos da imobilização da FePc em sílica comercial amorfa se devam ao fato de não ter sido utilizado uma faixa de pH adequada, no qual o complexo se encontrasse desprotonado, dificultando e até impedindo a interação adequada da FePc com a sílica, a fim de promover sua imobilização.

Na tentativa de se imobilizar FePc em sílica de morfologia não regular, realizou-se a funcionalização da sílica comercial com 3-APTS.

Ao se utilizar a sílica funcionalizada como suporte para a imobilização da FePc, observou-se um valor de *loading* médio de $1,5 \times 10^{-5}$ mol g⁻¹. Esse valor sugere que após funcionalizada a sílica se torna um suporte adequado a imobilização desse complexo.

Oliveira et al. [89] reportaram a imobilização da hexadecafluorftalocianina cobre(II) em sílica mesoporosa funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxisilano (3-APTMS), estrutura química similar ao 3-APTS. A imobilização foi comprovada pelo estudo do sólido resultante por meio de diversas técnicas, dentre elas a análise térmica (TGA), análise de ressonância magnética de silício 29 (²⁹Si RMN) e espectro de infravermelho (FTIR). Foi proposto então que a imobilização dessa cobre ftalocianina ocorreu por quimiosorção por meio de ligação covalente, no qual um dos átomos de flúor da periferia do complexo foi retirado no processo de imobilização e uma ligação covalente entre o nitrogênio da funcionalização da sílica e o carbono no qual estaria anteriormente ligado o átomo de flúor ocorreu [89].

Fashina et al. [79] relataram a imobilização de ftalocianina de zinco substituída com grupos amino em nanopartículas esféricas de sílica funcionalizada com grupos COOH. Nesse trabalho os autores reportam que a imobilização se dá por uma ligação do tipo amida formada pela reação entre o grupamento ácido da funcionalização com o grupo amina do complexo. O valor de *loading* desses sólidos foi determinado também por técnica de UVVIS, no qual se obteve aproximadamente 90 µg de complexo por massa (g) de suporte, o que foi considerado uma alta capacidade de imobilização pelos autores [79].

Assim, a partir da análise dos resultados obtidos nesses relatos, é possível esperar uma maior imobilização de MPc em suportes de sílica funcionalizada se comparado com a sílica não funcionalizada.

Com relação ao modo de ligação da FePc na sílica funcionalizada, uma vez que nenhuma das duas espécies (a FePc e a sílica modificada) apresentam cargas, pode-se supor que no caso do sólido resultante do processo de imobilização (FePc_sf) não deve estar ocorrendo uma fisiosorção nem uma ligação por meio de interações eletrostáticas, mas sim uma provável imobilização pelo estabelecimento de ligações entre o sítio básico da sílica funcionalizada (grupamento NH₂) e algum dos sítios ácidos da FePc (o centro de Fe³⁺ (coordenação ao íon metálico) ou os grupamentos COOH na

extremidade), como o proposto na Figura 23, semelhante como o descrito por Fashina et al. [79].

Os sólidos resultantes da imobilização de FePc tanto no sólido suporte ZnOc quando no ZnOnano apresentaram valores de *loading* na faixa entre $1,0 \times 10^{-5}$ e $2,6 \times 10^{-5}$ mol de FePc por massa (g) de sólido catalítico, determinados tanto pela de UVVIS quanto pela técnica do ICP. Porém as imagens de MET (Figura 24) indicam uma maior quantidade de possíveis aglomerados de FePc para o sólido ZnOc do que para o ZnOnano, o que pode indicar que, apesar de quantidades semelhantes de ftalocianina imobilizada, o sólido ZnOnano apresentou uma melhor interação com a FePc, proporcionando uma melhor distribuição ao longo da superfície do suporte.

O sólido CuPc também apresentou valores de *loading* na faixa de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, independente do suporte utilizado. Esse resultado corrobora as imagens de MET (Figura 25), nas quais foi observado, para ambos os suportes, possíveis aglomerados de CuPc, indicando uma alta quantidade de ftalocianina por massa de suporte e a não dependência da morfologia do suporte para o resultado de imobilização da CuPc.

Observa-se na Tabela 10 que os sólidos contendo MnP apresentaram os menores valores de *loading* para quaisquer sólidos analisados como suporte, em comparação aos demais sólidos obtidos nos processos de imobilização. Tal faixa de imobilização para essa mesma metaloporfirina em diferentes sólidos suportes já foi reportada na literatura [1,62], sugerindo que esse complexo apresenta uma forte interação com os sólidos suporte aqui investigados.

Mantovani e colaboradores relatam a imobilização de um complexo de ferro(III) porfirina semelhante a MnP, a [5,10,15,20-tetrakis-(4-metilpiridilporfirina) ferro(III)] (FeP), em sólidos lamelares de zinco e titânio [62]. Neste estudo foram encontrados valores de *loading* de $4,4 \times 10^{-6}$ mol por massa (g) de sólido, faixa de *loading* semelhante ao obtido no presente trabalho para a imobilização da MnP nos sólidos suportes de ZnO.

4.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS MATERIAIS PREPARADOS A PARTIR DA IMOBILIZAÇÃO DE COMPLEXOS EM DIFERENTES SUORTES NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE

4.4.1. Suporte sílica e sílica funcionalizada

Os resultados obtidos para a degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados no presente trabalho, referentes às condições descritas na Tabela 3, se encontram na Figura 33 e 34.

Os resultados apresentados na Figura 33 mostram que os sólidos a base de sílica aqui estudados apresentaram alguma atividade (foto)catalítica para a degradação oxidativa do VB.

O sólido sílica comercial apresentou atividade catalítica apenas na presença de luz proveniente de lâmpada halógena enquanto que o sólido sílica funcionalizada apresentou atividade catalítica tanto na presença quanto na ausência de radiação luminosa proveniente de radiação halógena.

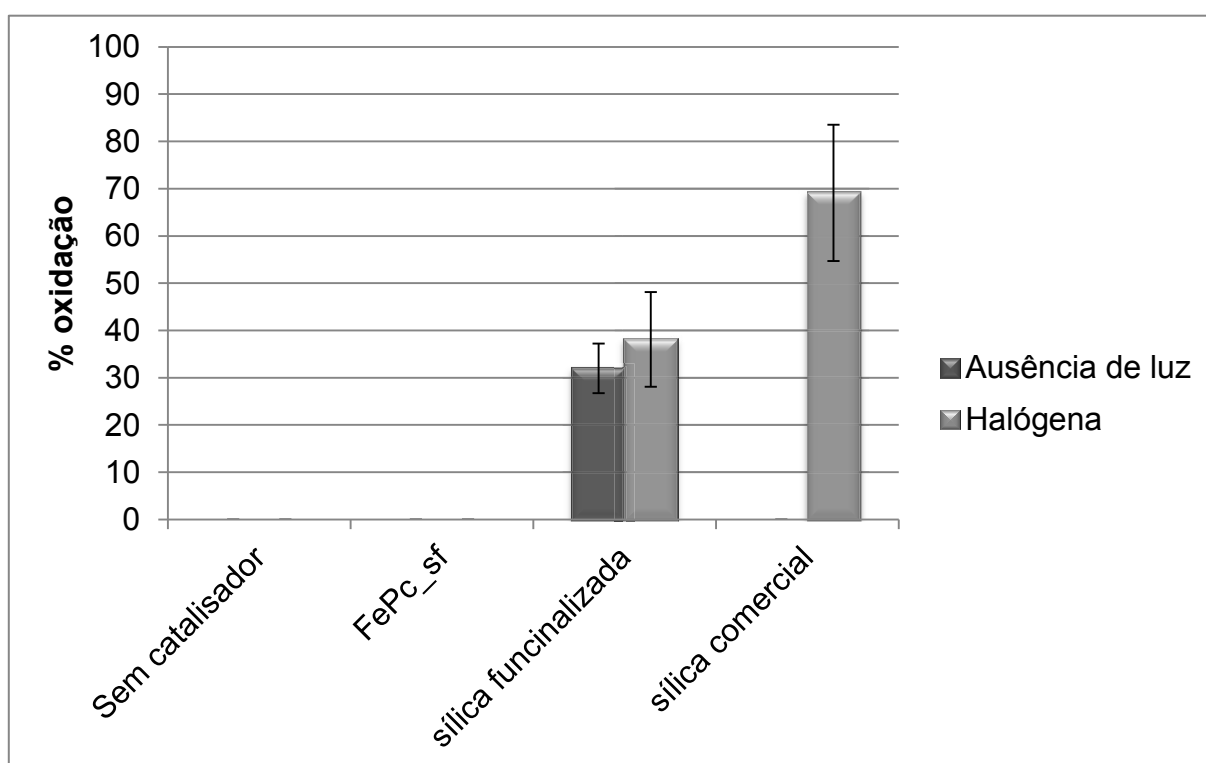


Figura 33: Resultados para degração oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados a base de sílica (FePc_sf, sílica funcionalizada e sílica

comercial), seguindo as condições de reação descritas na Tabela 3, sendo as barras em roxo referentes aos experimentos realizados na ausência de luz e as barras em verde referentes aos experimento realizados na presença de lâmpada halógena (radiação ultravioleta próximo e visível).

Estranhamente, o sólido FePc_sf não apresentou atividade catalítica em nenhuma condição investigada, sugerindo que a presença do complexo no sólido suporte parece inibir a formação de espécies relevantes ao processo catalítico. Tal resultado sugere que o modo de imobilização da FePc à sílica funcionalizada, proposto na Figura 23, possa influenciar negativamente no resultado catalítico por inativação dos possíveis sítios catalíticos ativos da FePc ou ainda da sílica funcionalizada, visto ser esse suporte ativo na catálise na ausência da FePc.

Em geral sólidos a base de sílica são compostos inertes frente a reações de degradação oxidativa de corantes, Banazadeh et al. [22], estudaram a degradação do corante orgânico Laranja de Metileno pelos sólidos de magnetita revestidos com sílica funcionalizada com n-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetoxisilano (AEAPS), os autores observaram que os sólidos estudados não apresentaram atividade catalítica, na ausência de luz, mesmo após 100 min de reação [22].

A inusitada atividade (foto)catalítica dos sólidos aqui preparados baseados em sílica não é de explicação trivial. Algumas hipóteses podem ser feitas a respeito desse fato.

- 1) Os grupamentos silanóis da sílica podem apresentar alguma atividade catalítica na reação de oxidação, porém apenas na presença de radiação luminosa. Assim, propõem-se que tais grupamentos possam interagir com os fótons a fim de produzir espécies reativas como por exemplo $O_2^{\cdot-}$ e $\cdot OH$.
- 2) Os grupamentos NH_2 presentes no grupo de funcionalização, presente no sólido sílica funcionalizada, podem apresentar alguma propriedade catalítica, tanto na presença quanto na ausência de luz. Caso isso ocorra, se observa que a presença de radiação não aumenta significativamente sua atividade, não sendo assim a radiação luminosa proveniente de lâmpada halógena fundamental para o processo de produção de espécies reativas.

3) Para a preparação do sólido sólido FePc_sf, os grupamentos NH_2 do grupo funcionalizante e parte dos grupos silanóis do sólido sílica funcionalizada podem estar envolvidos no estabelecimento da ligação química com a FePc que foi imobilizada, como proposto na Figura 23. Caso o modo de imobilização da FePc no sólido sílica funcionalizada seja via coordenação do centro de Fe(III) a algum resíduo de grupamento amina da funcionalização, como o proposto pela Figura 23A, tal coordenação poderia estar impedindo a ação catalítica da parte funcionalizada da sílica (hipótese 2), além de poder estar impedindo a atividade catalítica do íon metálico, o que justificaria a queda total da atividade de degradação oxidativa do sólido FePc_sf nas condições catalíticas investigadas. Sob outras condições de reação, essa atividade catalítica poderia ser favorável, no entanto, não foram realizados experimentos visando esse propósito.

Assim, devido a ausência de resultados catalíticos quando o sólido FePc_sf foi utilizado como sólido catalítico, e devido a falta de tempo para melhor investigar esses sólidos, somente os sólidos baseados em ZnO (tanto comercial ZnOc quanto nanobastões ZnOnano) e FePc foram investigados mais profundamente e seus resultados são discutidos a seguir.

4.4.2. Suporte de ZnO

A Figura 34 apresenta os resultados (foto)catalíticos na degradação oxidativa do corante VB catalisada pelos seguintes sólidos: ZnOc, ZnOnano, FePc, CuPc e MnP, além dos respectivos complexos imobilizados nos ZnO (FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano). Foram realizadas também reações controle na ausência de catalisador.

São apresentados os resultados para três condições de iluminação estudadas: **i)** ausência total de luz, **ii)** lâmpada halógena, a qual possui emissão contínua nos comprimentos de onda do visível e ultravioleta próximo e **iii)** lâmpada LED, a qual emite apenas na faixa visível do espectro, com máximo de emissão entre 400 e 450 nm.

Pode-se observar na Figura 34 que, na ausência de catalisador, não foi observado nenhuma atividade (foto)catalítica, em qualquer uma das condições

de iluminação testadas no presente estudo. Assim, pode-se afirmar que qualquer resultados de degradação oxidativa do corante VB observado é provavelmente proveniente da atividade dos sólidos aqui preparados e estudados. Além disso, é possível observar também que o sólido CuPc não apresentou atividade (foto)catalítica, diferentemente do seu análogo metalado com Fe(III) e do complexo MnP.

O complexo CuPc é solúvel no meio de reação no qual as degradações oxidativas foram realizados (H_2O destilada) e apresenta sua banda Q em 603 nm, próxima à banda do corante VB (625 nm) [9], como pode ser observado na Figura 35. Sendo assim, é razoável supor que, após as reações de degradação oxidativa do corante, independente da condição de iluminação do sistema utilizada, o perfil espectral predominante na solução final seja o característico do complexo (Figura 35, linha azul), e não mais o do corante. Essa coincidência de perfis espectrais resultou na impossibilidade de quantificação da porcentagem de oxidação do corante utilizando a técnica espectrofotométrica escolhida.

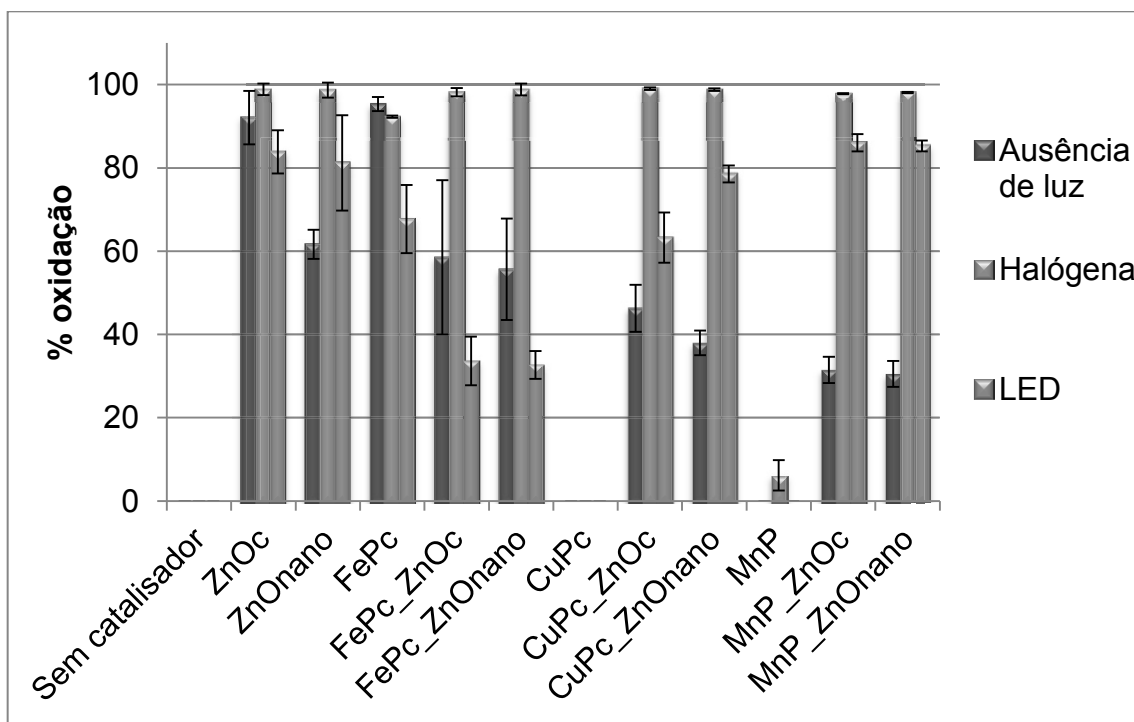


Figura 34: Resultados para degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados a base de óxido de zinco (ZnO, ZnO nano, FePc-ZnO, FePc-ZnO nano, CuPc-ZnO, CuPc-ZnO nano, MnP-ZnO e MnP-ZnO nano) e seus respectivos complexos puros (FePc, CuPc e MnP), seguindo as

condições de reação descritas na Tabela 3, sendo as barras em roxo referentes aos experimentos realizados na ausência de luz, as barras em verde referentes aos experimento realizados na presença de lâmpada halógena (radiação ultravioleta próximo e visível) e as barras em azul referentes aos experimentos realizados na presença de radiação LED (radiação visível).

Desse modo, o método espectrocópico escolhido para ser utilizado no presente trabalho não foi adequado para a quantificação da atividade (foto)catalítico do sólido CuPc. Por conta disso a atividade (foto)catalítica desse complexo foi considerada zero.

O uso de cobre(II) ftalocianinas, com diferentes substituintes, como espécies cromóforas ancoradas à espécies semicondutores, para a degradação de poluentes orgânicos (como corantes e pesticidas) já foi relatado na literatura [13,27,90].

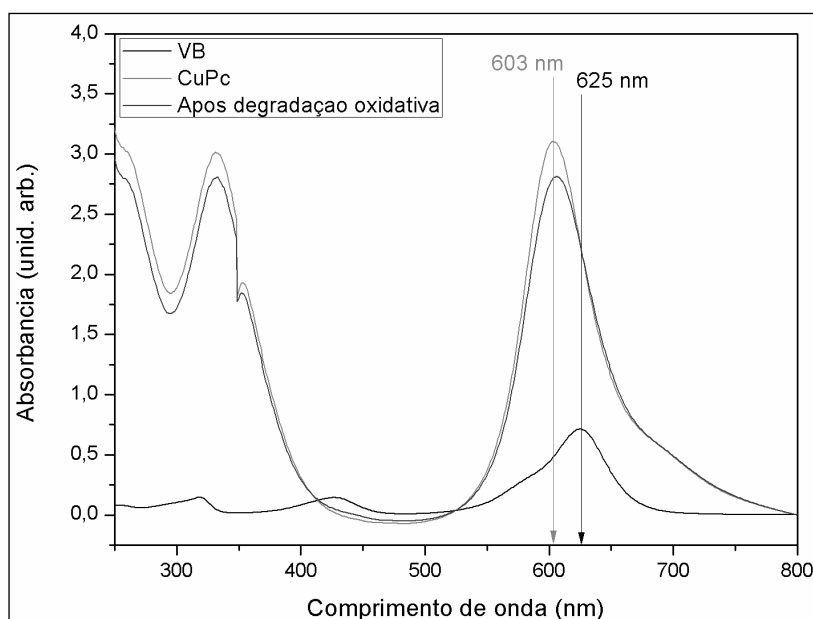


Figura 35: Espectros de UVVIS das soluções de corante VB antes da reação (linha preta); solução de CuPc (linha vermelha) e solução após reação de degradação oxidativa do VB quando utilizando o CuPc como catalisador (linha azul), na condição de ausência de luz.

Vargas et al. estudaram a imobilização de uma cobre(II)ftalocianina aniônica (sal tetrasódio) em TiO_2 . O sólido resultante foi testado como

fotocatalisador na degradação do inseticida DDVP [13]. Os autores não avaliaram a atividade catalítica do complexo não imobilizado neste trabalho. Vargas e colaboradores observam que a presença de radiação na região do ultravioleta e visível (semelhante a radiação proveniente de lâmpada halógena testada no presente trabalho) apresentou melhores resultados se comparado com o uso de radiação apenas na região do visível (semelhante à radiação proveniente de lâmpada LED no presente trabalho) [13].

O Albay et al. estudaram a imobilização de derivados de cobre(II)ftalocianinas fenólicas com pontes de azometino em TiO_2 [27]. Tais sólidos foram avaliados quanto suas atividades catalíticas na redução de íons Cr(VI) e na inativação de bactérias do tipo *E. coli* [27]. Novamente não foi avaliada a atividade catalítica dos complexos não imobilizados. Foram obtidos pelos autores atividades catalíticas elevadas, chegando a praticamente 100% de remoção das espécies de Cr(VI) após 90 minutos de reação sob irradiação de luz visível. Foi observado ainda a remoção total de bactérias após 30 minutos de reação, resultados obtido apenas na presença dos sólidos de cobre(II)ftalocianina imobilizadas e na presença de radiação visível [27]. Dessa forma os autores ressaltam a relevância não apenas da presença dos complexos de Cu(II) , mas também da presença de radiação para se obter alta eficiência nos processos de degradação oxidativa por esses autores estudados.

Cabir et al., por sua vez, avaliaram a imobilização da 2,10,16,24-tetrakis (2-isopropil-5-metilfenoxi-ftalocianina)cobre(II) em TiO_2 e estudaram sua atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno (AM) [90]. Neste estudo os autores avaliam a atividade catalítica tanto do complexo não imobilizado quanto do sólido do complexo imobilizado em TiO_2 . Foi observado pelos autores que, na presença de radiação na região do visível (semelhante à radiação proveniente da lâmpada LED avaliada neste trabalho), o complexo não imobilizado apresentou menor atividade catalítica que os sólidos nos quais a cobre(II)ftalocianina se encontrava imobilizada no suporte de óxido de titânio [90]. Observaram que o complexo não imobilizado apresentou degradação na faixa de 50% em 90 minutos, ao passo que o sólido contendo o complexo imobilizado apresentou degradação total do corante AM no mesmo período de tempo. Assim, os autores observam que a imobilização

do complexo de Cu(II) em sólido semicondutor eleva consideravelmente sua atividade fotocatalítica [90].

Entretanto, nos estudos realizados por Vargas et al. e por Albay et al., não foi reportada a atividade catalítica das respectivas cobre(II) ftalocianinas não imobilizadas, apenas dos sólidos nos quais o complexo se encontra imobilizado no TiO₂ [13,27].

Essa falta de relatos a respeito da atividade de cobre(II)ftalocianinas pode estar relacionada com a alta solubilidade dos complexos de cobre no meio de reação investigado na catálise por esses autores, por exemplo. O complexo de cobreftalocianinas utilizado por Vargas et al. apresenta alta solubilidade em água (solvente no qual ocorreram as reações de degradação do DDVP) [13], o que poderia justificar a escolha dos autores em não se estudar a atividade catalítica da metaloftalocianina não imobilizada, apesar de tal motivação não ser explicitada ao longo do texto. O complexo de cobre(II) estudado por Albay também é solúvel em solventes polares, tais como o DMF e clorofórmio [27]. Porém, no trabalho não é mencionado como, tal solubilidade poderia impedir de se realizar os estudos catalíticos com o complexo puro.

Em contrapartida, Cabir et al. avaliaram, além da atividade catalítica dos sólidos contendo complexo imobilizado em TiO₂, a atividade catalítica do complexo de cobre não imobilizado [90], porém não é relatado no estudo a possível solubilização do complexo no meio de reação e, conseqüentemente, a possível interferência dos complexos em solução na cor final da solução após a reação de degradação oxidativa do corante azul de metileno.

Sendo assim, apesar de não ser comumente relatado na literatura, observou-se no presente estudo a necessidade da avaliação da solubilidade dos sólidos catalíticos a serem utilizados para degradação oxidativa, principalmente quando se utilizava a espectroscopia na região do UVVIS para a quantificação. Além disso, a solubilização do catalisador no meio de reação de (foto)degradação também representa uma fonte de contaminação, caso não possa ser recuperado e reutilizado, como o observado para o complexo CuPc puro no presente trabalho.

Diferentemente do complexo de Cu(II), a ftalocianinas de ferro(III) é totalmente insolúvel em água nas condições de reação aqui empregadas e

seu comportamento catalítico na reação investigada pode ser monitorado pela ferramenta espectroscópica utilizado nesse presente estudo.

Observa-se na Figura 34 que esse complexo apresenta excelente atividade catalítica, mesmo na ausência de luz, com degradação do corante VB na faixa de 95%. Resultado semelhante foi obtido na presença de lâmpada halógena, sugerindo pouco ou nenhum efeito fotocatalítico nas condições empregadas. Quando a iluminação da reação foi feita com luz LED um decréscimo de porcentagem de oxidação foi observado. O efeito da presença e ausência de luz será discutido posteriormente.

A MnP utilizada nesse estudo também é solúvel em água o que inviabiliza a proposição dessa espécie como um catalisador de processo heterogêneo para a reação de degradação oxidativa do corante investigada. No entanto, a avaliação da sua atividade (foto)catalítica (em processo homogêneo) na reação não é inviabilizada visto que esse complexo apresenta seu perfil espectral adequado a análise da reação e seu acompanhamento, visto que a banda mais intensa da manganês porfirina, denominada banda Soret, encontra-se na região de 461 nm (Figura 36) e não se sobrepõe à banda monitorada do corante. Dessa forma, pode-se avaliar o efeito catalítico do complexo de manganês na degradação oxidativa do corante (Figura 36).

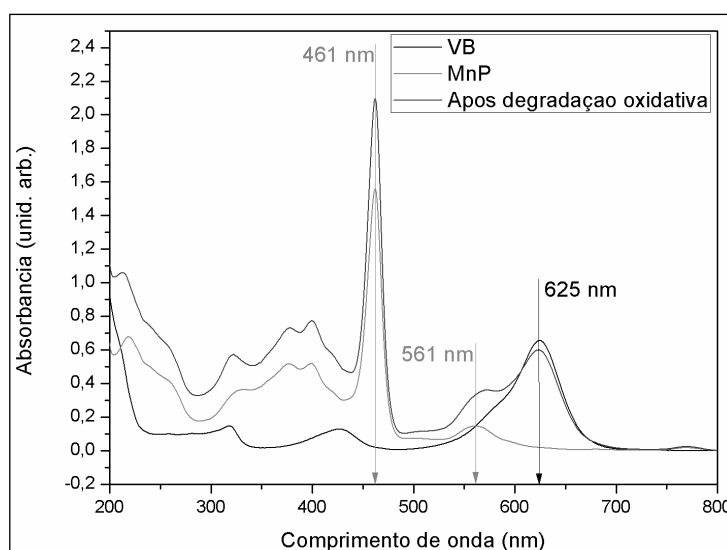


Figura 36: Espectros de UVVIS das soluções de corante VB antes da reação (linha preta); solução de MnP (linha vermelha) e solução após reação de

degradação oxidativa do VB quando utilizando o MnP como catalisador (linha azul), na condição de presença de lâmpada halógena.

Observa-se que esse complexo não apresenta atividade catalítica na ausência de luz ou presença de luz LED, mas apresenta cerca de 8% de degradação do corante na presença de luz halógena.

É possível ainda observar, ao se comparar os espectros da MnP antes da reação (Figura 36, linha vermelha) e após a reação (Figura 36, linha azul), a manutenção das bandas da MnP (em 461 nm e 561 nm). Tal fato indica a estabilidade da MnP não imobilizada nas condições de reação utilizadas, mesmo na presença de radiação luminosa proveniente de lâmpada halógena.

4.4.3. Avaliação dos complexos imobilizados

Para os experimentos catalíticos realizados mediante incidência de luz proveniente de lâmpada halógena, é possível observar nos resultados apresentados na Figura 34 que, os sólidos de ZnO contendo ou não complexos imobilizados (sólidos ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) apresentaram resultados de atividade catalítica similares (acima de 97% de oxidação do corante VB). Tal resultado catalítico independe da morfologia do sólidos (tanto ZnOc quanto ZnOnano) e também independe da espécie cromófora imobilizada (FePc, CuPc ou MnP).

A atividade fotocatalítica equivalente para todos os sólidos pode estar relacionada ao fato de que todos os sólidos apresentaram valores de energia de *gap* óptico semelhantes, mantendo-se na faixa de 3,2 eV (Tabela 8). Tais valores de energia são equivalente a comprimentos de onda na região de 385 nm, correspondente à energia da radiação UV próxima, ou UVA [26]. Assim, é necessário uma energia muito semelhante para realizar a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, processo que iniciaria a degradação oxidativa do corante [7], para todos os sólidos contendo ZnO avaliados.

A radiação halógena é composta tanto por comprimentos de onda na região do visível quanto da região do ultravioleta, por isso é amplamente

utilizada como uma fonte de radiação que melhor simula a radiação solar [11]. Assim, possui fótons com energia suficiente para excitar os elétrons do ZnO

Pode-se esperar então que sólidos com *gap* ópticos semelhantes reajam de forma semelhante à mesma radiação incidente, o que poderia justificar a atividade fotocatalítica semelhante para a degradação oxidativa do VB obtida para todos os sólidos contendo ZnO preparados no presente estudo.

Esse fato sugere que a presença de espécies cromóforas imobilizadas pouco influenciam a atividade fotocatalítica do sólido se esse sólido for o ZnO. A lâmpada LED, por sua vez, emite radiação na faixa do visível [91], com máximo de emissão entre 400 nm e 450 nm, conforme especificação do fabricante.

A atividade fotocatalítica na presença de radiação LED, diferentemente da radiação da luz halógena, aparenta mostrar alguma dependência da presença da espécie cromófora imobilizada no ZnO. Essa dependência parece ser bem menor, mas ainda existe quando se considera os dois sólidos de ZnO investigados (morfologia do suporte). Avaliando-se comparativamente as espécies cromóforas imobilizadas no ZnO e a porcentagem de oxidação do corante VB, na presença da luz LED pode-se estabelecer a seguinte ordem de atividade fotocatalítica crescente dos sólidos resultantes. (Sequência 1):

FePc_ZnOnano < FePc_ZnOc < CuPc_ZnOc < CuPc_ZnOnano < ZnOnano < ZnOc < MnP_ZnOnano < MnP_ZnOc **(Sequência 1)**

Nessa sequência observa-se que os sólidos resultantes da imobilização da MnP (MnP_ZnOnano), quando utilizando luz LED apresentam resultados fotocatalíticos superiores aos apresentados para os sólidos sem o complexo (ZnOc, ZnOnano). A fim de melhor entender a atividade desses sólidos, os espectros de UVVIS no modo reflectância (Figura 37) foram analisados não apenas na região entre 350 e 410 nm, como já apresentado na Figura 28, mas também analisados até o comprimento de onda de 800 nm.

Nas Figuras 37 são apresentados os espectros de UVVIS dos sólidos FePc_ZnOc, MnP_ZnOc, ZnOc e CuPc_ZnOc apenas. Os espectros dos sólidos FePc_ZnOnano, MnP_ZnOnano, CuPc_ZnOnano e ZnOnano não

serão aqui apresentados pois possuem os mesmos perfis dos espectros apresentados na Figura 37.

Observa-se na Figura 37 que a banda Soret da MnP se encontra-se em 413 nm. Essa posição indica que o complexo imobilizado no sólido apresenta o íon metálico de Mn(II), sugerindo que o processo de imobilização causa a redução do complexo no suporte [92]. Tal redução seria passível de ocorrer uma vez que os sólidos ZnO são estruturas que apresentam excesso de Zn, gerando vacâncias de oxigênio. Tal estrutura gera excesso de cargas negativas no semicondutor (sendo assim caracterizado como um semicondutor do tipo n), cargas essas que poderiam gerar a redução de íons como Mn(III) em Mn(II) e Fe(III) em Fe(II).

Recentemente, outros membros de nosso grupo de pesquisa [93] também trabalharam com a imobilização de uma Mn(III)porfirina aniônica em ZnO resultante da decomposição térmica de um hidrossisal lamelar de zinco [84]. Nesse trabalho foi observado a parcial redução da Mn(III)porfirina ao seu análogo de Mn(II)porfirina e tal redução só ocorre na presença do suporte de ZnO [84,93].

Feng et al. recentemente estudaram a imobilização de diferentes porfirinas de manganês(III) em ZnO [94], Diferentemente dos resultados aqui obtidos, estes autores não comunicaram nenhum processo de redução do íon metálico do complexo no processo de imobilização de ZnO.

Apesar da presença da porfirina de manganês(II) esse sólido apresentou o melhor resultado catalítico quando na presença da lâmpada de LED.

A emissão de luz branca da lâmpada LED ocorre ao longo de todo o espectro visível, apresentando o máximo de emissão na região entre 400 nm e 450 nm (Anexo 1), o que proporciona uma maior quantidade de fótons capazes de excitar elétrons nos sólidos que apresentam bandas nessa região, ou seja, nos sólidos contendo como grupo cromóforo a Mn(II)Porfirina (MnP_ZnOnano e MnP_ZnOc, Figura 37A, linha vermelha).

Comparando as bandas de máxima intensidade dos sólidos estudados (Figura 37) com os resultados catalíticos (Figura 34), é possível observar que os sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano apresentam maior atividade fotocatalítica na presença da radiação LED, e são justamente os sólidos que

apresentam a banda da espécie cromófora dentro da faixa de emissão máxima da lâmpada LED.

Priyanka et al. [19], Vargas et al. [13], Vallejo et al. [82] e Mahmiani et al. [12] reportam que a imobilização de espécies cromóforas melhoram as propriedades ópticas de sólidos candidatos a fotocatalisadores, ou seja, permitem um deslocamento batocrômico para a banda do semicondutor por conta da interação semicondutor-cromóforo, ou ainda proporcionam o aparecimento de novas bandas na região do visível, proveniente diretamente da espécie cromófora. Tais trabalhos relatam que a presença de grupos cromóforos adequados melhoram de fato as propriedades fotocatalíticas dos compostos resultantes na degradação oxidativa de poluentes orgânicos diversos.

Os demais sólidos contendo as espécies cromóforas baseadas em ftalocianinas, CuPc_ZnO (Figura 37B, linha azul) e FePc_ZnO (Figura 37A, linha preta), apesar de possuírem bandas na região do visível adequadas a atuarem como cromóforos dependendo da radiação utilizada, não parecem apresentar o perfeito ajuste de absorção de radiação com a faixa de emissão máxima da lâmpada como observado para o complexo porfirínico, o que poderia justificar suas atividades fotocatalíticas inferiores aos sólidos contendo MnP imobilizadas.

Além disso, é possível observar um deslocamento da banda da CuPc da região de 603 nm (quando não imobilizada) para 639 nm (quando imobilizada). Esse deslocamento batocrômico pode ser ocasionado pela possível distorção do anel macrocíclico da ftalocianina causado pelo processo de imobilização no suporte. Deslocamento semelhante também foi observado por Priyanka [19] e também por Vallejo [82] na imobilização de ftalocianinas em suportes inorgânicos.

Era esperado que os sólidos semicondutores sem a presença de grupos cromóforos apresentassem atividade fotocatalítica mínima na presença da radiação LED, uma vez que esses sólidos não apresentam absorção na faixa do espectro visível [82] (Figura 37B, linha rosa). Porém, é observado (Figura 34) um expressivo resultado de atividade fotocatalítica dos sólidos ZnOc e ZnOnano na presença da radiação visível (LED). Sendo superior,

inclusive, aos resultados apresentados pelos sólidos contendo os grupos cromóforos CuPc e FePc.

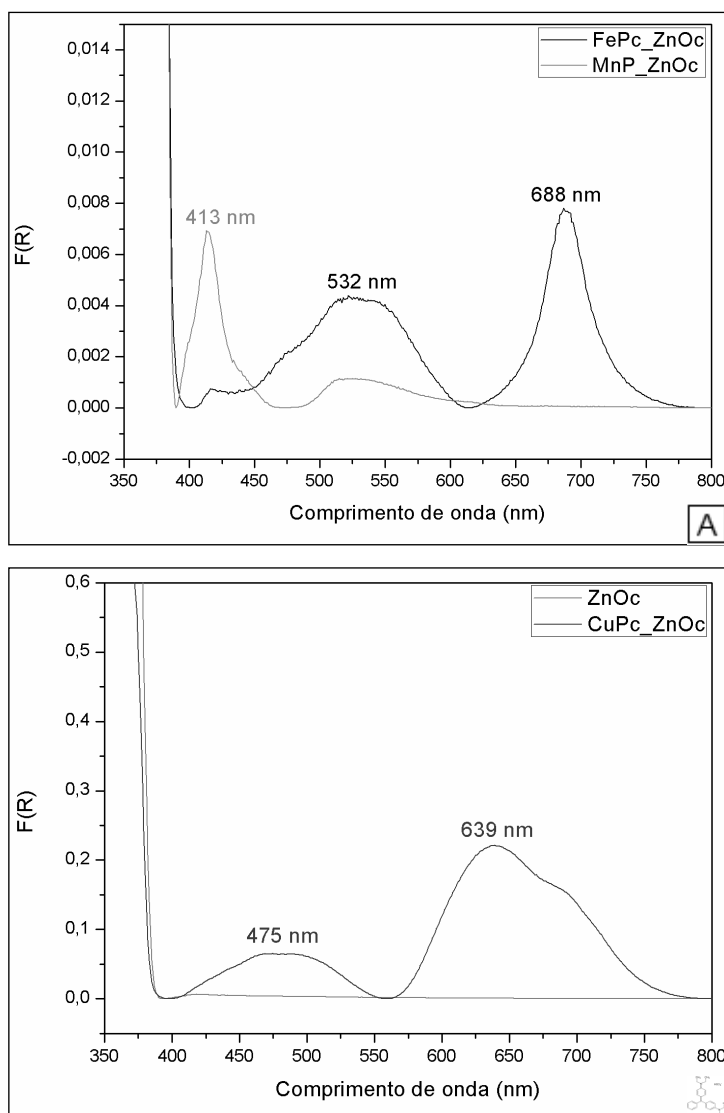


Figura 37: espectros de UVVIS no modo de reflectância dos sólidos A) FePc_ZnOc e MnP_ZnOc e B) ZnOc e CuPc_ZnOc, na região entre 350 e 800 nm.

Vallejo et al., estudaram filmes de TiO_2 e filmes de TiO_2 sensibilizados por tetracarboxifalocianinas de cobre(II) e zinco(II), para a degradação oxidativa do corante AM. Os autores observaram que o filme contendo apenas óxido de titânio apresentou porcentagens de oxidação do corante na faixa de 6,5%, e os sólidos contendo ftalocianinas chegaram até a 47% de oxidação, em um tempo de 140 min de reação. Com base nesses resultados, os autores

reportam que o TiO_2 puro não apresenta atividade fotocatalítica nas condições avaliados [82].

Nuengmatcha et al. [95], reportaram o uso de um compósito misto de ZnO -grafeno- TiO_2 para a degradação oxidativa de corantes orgânicos como o RhB, assistidas por radiação na faixa do visível, com comprimentos de onda acima de 420 nm. Nesse estudo os autores determinam, pelo mesmo tratamento de dados utilizados no presente trabalho, que as energias dos *band gap* dos sólidos ZnO puro, ZnO com grafeno (ZG) e do compósito misto de ZnO -grafeno- TiO_2 (ZGT) são de 3,58 eV, 3,39 eV e 2,81 eV, respectivamente [95]. Observaram então que existe uma relação inversamente proporcional entre o valor do *band gap* e a atividade de degradação dos corantes. Sendo assim, o composto ZGT, apresentando *gap* óptico mais próximo da região do visível, apresentou maior atividade fotocatalítica nas condições estudadas pelos autores [95].

Silva et al. [96] reportam a preparação de compostos de ZnO e ZnO dopado com N (ZnO:N) e sua utilização como fotocatalisadores para a degradação do corante rodamina B (RhB). A influencia da radiação UV e da radiação visível foi investigada. Nesse trabalho os autores investigaram a dopagem do ZnO em diversas relações de ZnO:N , desde 0% até 5% de N dopado no semicondutor. Porém, tal diferença de quantidade de nitrogênio não parece ter alterado significativamente os valores de *band gap* dos materiais resultantes (o qual se mantiveram entre 3,27 e 3,28 eV) .

Na presença de radiação UV os sólidos com diferentes porcentagens de N não apresentaram diferenças significativas de atividade em comparação com o sólido de ZnO puro. Porém, interessante, foi reportado uma variação considerável na atividade fotocatalítica quando na presença de radiação visível. A atividade fotocatalítica dos diversos sólidos preparados mostrou uma dependência de aumento não linear com relação ao aumento da porcentagem de N presente nos sólidos, mostrando portanto que a variação do resultado catalítico não estava diretamente relacionado aos valores de *band gap* [96].

Sendo assim, Silva et al. atribuíram as variações dos resultados de atividade catalítica apresentados pelos diferentes sólidos como vinculados a presença de vacâncias (V_o) geradas pela substituição das espécies de O^{2-} do

sólido de ZnO por espécies de N^{3-} resultante da dopagem, levando a formação de um semicondutor do tipo n [96].

Esses vários exemplos de estudos encontrados na literatura ilustram que em geral não é esperado um resultado catalítico expressivo quando o sólido de ZnO é comparado a outros sólidos resultantes da sua modificação seja por dopagem ou imobilização de espécies cromóforas. Assim, a atividade catalítica observada para os sólidos ZnOc e ZnOnano na ausência de luz e, especialmente, na presença de radiação na região do visível (lâmpada LED) (Figura 34) apresenta-se de fato um resultado inusitado.

Por outro lado, na ausência de luz, é possível observar que a atividade catalítica dos compostos varia de forma considerável, sendo **i)** nula para os compostos CuPc e MnP não imobilizados, **ii)** apresenta valores médios (cerca de 30 a 60%) para os sólidos ZnOnano, e os sólidos derivados da imobilização de FePc e CuPc em ZnOc e ZnOnano e **iii)** atinge porcentagens de oxidação superior a 95% para os compostos FePc não imobilizada e ZnOc.

Analisando particularmente o comportamento catalítico dos sólidos de FePc esse resultado é de fato surpreendente.

Han et al. [97] prepararam ferro(II) ftalocianinas ancoradas à fibras de poliacrilonitrila (PAN) e à fibras de PAN amidoximada (AO-PAN). Esses autores utilizaram esses materiais como catalisadores para a degradação oxidativa de corantes orgânicos, como por exemplo o Rodamina B (RhB) utilizando o peróxido de hidrogênio no processo catalítico. Os autores propuseram dois possíveis mecanismos para a degradação dos corantes investigados (Figura 38).

No mecanismo apresentado (Figura 38) os autores propõem a formação de duas espécies intermediárias reativas, as quais são possíveis responsáveis pela degradação oxidativa dos corantes investigados: **i)** formação da espécie $\bullet OH$, como também reportado por Vargas [13] e Priyanka [19], (semelhantes as espécies apresentadas nas Equações 17 a 27 e discutidas mais adiante) e **ii)** a espécie de ferro de alta valência $Fe(IV)=O$ [97]. Para a formação de qualquer uma das duas espécies é necessário a interação inicial do H_2O_2 com a ferro(II)ftalocianina levando a uma espécie $Fe(III)-O-O-H$, a qual poderia sofrer tanto clivagem homolítica (com formação de radicais ativos $\bullet OH$ rota i) quanto heterolítica (que leve a espécie ativa de $Fe(IV)=O$ rota ii) [97].

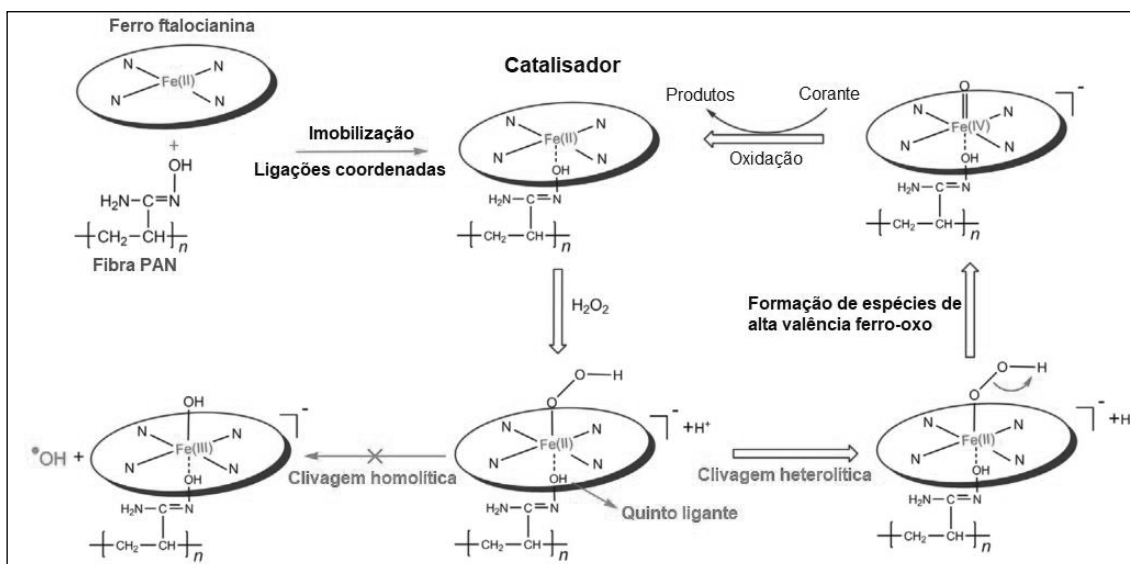


Figura 38: Representação esquemática das possíveis espécies envolvidas no mecanismo da reação fotocatalítica de degradação de corantes orgânicos promovida por catalisadores a base de ferro(II) ftalocianinas ancoradas à fibras de PAN (adaptado da referência [97]).

Apesar de no presente estudo não se ter sido adicionado peróxido de hidrogênio como oxidante para a degradação do corante VB e sim utilizado apenas o oxigênio molecular para esta finalidade e no caso de Han et al. a energia luminosa não ter sido empregada tal mecanismo apresentado na Figura 38 (ou alguma proposta correlata), poderia ser levado em consideração para se analisar os resultados envolvendo o complexo FePc. Isso não deve ser desconsiderado uma vez que a presença do suporte ZnO (no caso dos catalisadores FePc imobilizados em ZnOc e ZnOnano) juntamente com traços de água, bem como a interação da FePc com a radiação (nos sistemas iluminados), poderia levar a formação de espécies H_2O_2 , espécie essa necessária a formação da espécie Fe(III)-O-O-H presente no mecanismo proposto por Han et al. (Equações 11,14, 25 que serão discutidas mais adiante nesse trabalho) [11,19,60].

Porém, quando analisados os resultados catalíticos apresentados pelos sólidos FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano mediante o uso de iluminação, é observado um aumento na atividade fotocatalítica para ambos, nas seguintes condições: **i)** na presença de lâmpada halógena em comparação com a reação na ausência de luz e **ii)** empregando FePc não imobilizado na presença dessa

mesma radiação (Figura 34). Além disso quando a luz utilizada é a de LED os sólidos apresentam os menores valores de porcentagem de oxidação.

Tal queda de atividade na presença de radiação LED, em um primeiro momento, não era esperada, uma vez que existem muitos relatos do uso de sólidos resultantes do ancoramento de espécies cromóforas em espécies semicondutores que apresentaram aumento na atividade fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos, quando se empregou a radiação LED [12,13,19,82].

Uma possível explicação para o fato dessa queda observada nos resultados catalíticos empregando esses sólidos e luz LED pode ser relacionada a suposição de que ao invés de a interação FePc-ZnO estar contribuindo com a atividade fotocatalítica dos sólidos, como é esperado (por meio da injeção de elétrons, provenientes do LUMO da FePc excitada (FePc*), para a bc do ZnO, o que proporcionaria uma maior quantidade de espécies radicalares reativas, como o proposto por Vargas [13] e já descrito na Figura 2), o ancoramento da FePc no ZnO pode estar impedindo que tais espécies se formem ou ainda que outros mecanismos de reação, neste caso que poderiam ser mais relevantes para o processo, não ocorram.

Outro fato que é relevante, e deve ser também considerado, é que a atividade catalítica tanto na ausência quanto na presença de radiação LED é equivalente para os sólidos FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano. Neste caso, é possível deduzir que tanto a morfologia do sólido semiconductor quanto a possibilidade de aparecimento de aglomerados de FePc (que são observados no sólido FePc_ZnOc, mas não são observados para o sólido FePc_ZnOnano, como o já discutido na sessão 4.1. e apresentado nas Figuras 24) não influenciam diretamente na atividade (foto)catalítica dos sólidos.

Vargas et al. colaboradores relataram que o modo de distribuição de ftalocianinas sobre o sólido de TiO₂, analisado por isoterma de Langmuir, podem também influenciar na atividade catalítica dos sólidos [13].

Em resumo, pode-se considerar que é possível que outros fatores não avaliados nesse trabalho possam ser relevantes para a alteração de atividade (foto)catalítica observada neste estudo.

Para os sólidos CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano, é possível observar um comportamento semelhante ao observado para os sólidos FePc_ZnOc e

FePc_ZnOnano (Figura 34). Na presença de radiação halógena, a atividade catalítica se manteve semelhante ao dos sólidos ZnOc e ZnOnano que não contêm complexos imobilizados, porém na ausência de radiação e na presença de lâmpada LED essa atividade decai se comparado com a atividade dos sólidos ZnOc e ZnOnano.

Em relação aos sólidos contendo FePc, a diferença em relação aos sólidos contendo CuPc é que a atividade catalítica decai mais para os sólidos de CuPc em comparação com os sólidos contendo FePc quando na ausência de radiação, e um comportamento oposto é observado para a presença de radiação LED.

É observado, como já discutido, que a FePc não imobilizada aqui estudada, apresenta uma atividade fotocatalítica na presença de radiação LED com aproximadamente 70% de oxidação e na presença de radiação halógena superior a 90%. Essa alta atividade independente da fonte de radiação luminosa sugere que mecanismos de reação semelhantes aos descritos por Han et al. (Figura 38), no qual tanto a espécie $\bullet\text{OH}$ quanto espécies de ferro de alta valência $\text{Fe}=\text{O}$ são possíveis de serem formadas (caso haja a pré formação de H_2O_2 *in situ*) e sendo formadas, são capazes de atuarem como espécies ativas nesse processo catalítico.

Além disso, é observada também que a FePc não imobilizada apresenta, na ausência de radiação luminosa, uma atividade catalítica semelhante a sua atividade na presença de radiação halógena, sugerindo que o mecanismo da reação catalítica parece ser independente da radiação luminosa para esse complexo de forma similar ao que foi apresentado por Han et al. [97] e também independente da adição de peróxido de hidrogênio, sendo o oxigênio molecular capaz de atuar no sistema contribuindo para a formação das espécies catalíticas ativas.

Além disso, é possível observar também na Figura 34 um maior decaimento da porcentagem de degradação oxidativa para o sólidos CuPc_ZnOc do que para o sólidos CuPc_ZnOnano. Esses resultados sugerem que a morfologia do suporte pode contribuir para a alteração da atividade (foto)catalítica.

Vallejo et al. [82], avaliaram as atividades fotocatalíticas de tetracarboxifalocianinas metaladas tanto de cobre(II) quanto de zinco(II),

imobilizadas em filmes de TiO_2 , para a degradação oxidativa do corante AM, mediante irradiação de luz visível. Foi observado pelos autores que a ftalocianina de cobre apresentou melhor atividade fotocatalítica que a ftalocianina de zinco [82].

Assim, pelos resultados obtidos no presente estudo, na ausência de luz, pode-se afirmar que a atividade catalítica dos sólidos resultantes da imobilização de complexos de ftalocianinas em ZnO é maior quando o complexo é FePc e é menor quando é CuPc. Um comportamento oposto é observado na presença de radiação LED.

Embora tenha apresentado modestos resultados de atividade catalítica em processo homogêneo, o mesmo não aconteceu com a MnP após imobilizada (sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano). Para esses sólidos observa-se expressiva atividade catalítica tanto na ausência quanto na presença de luz (Figura 34).

Esses resultados corroboram os resultados reportados por Ucoski et al. [1]. Esses autores reportam a atividade catalítica dessa mesma manganêsporfirina MnP, na degradação oxidativa do corante VB. Tal metaloporfirina foi imobilizada em dois suportes inorgânicos, sendo o primeiro o sólido composto de magnetita revestida por sílica (sólido denominado S-Mag) e o segundo o sólido nanotubos de mineral argila do tipo Halosita. Os experimentos de degradação oxidativa foram realizados na ausência total de luz, além de ter sido utilizado H_2O_2 como oxidante [1], ao invés de apenas ser utilizado o oxigênio molecular como no presente estudo. Nesse estudo foi observado que a atividade catalítica dos sólidos é proveniente da MnP imobilizada, uma vez que os sólidos suportes não apresentaram atividade de degradação oxidativa relevante. Os sólidos de ZnO contendo MnP levaram a valores de porcentagem de oxidação do corante VB superiores à 90% [1].

Os sólidos resultantes da imobilização da MnP (sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) apresentaram nos seus espectros eletrônicos no modo de reflectância uma intensa banda Soret na região de 413 nm como já comentado (Figura 37A, linha vermelha), diferentemente do que era esperado, visto que a banda Soret dessa manganês porfirina encontra-se na região de 461 nm (Figura 32, sessão 4.2.). Esse resultado sugere que o complexo está reduzido ou parcialmente reduzido quando imobilizado nos sólidos suportes de óxido de

zinco e que a espécie de manganês(II)porfirina pode estar envolvida no processo (foto)catalítico, como já discutido.

Levando-se em consideração que a mesma MnP apresentou resultados catalíticos elevados na degradação oxidativa do corante VB, reportado por Ucoski et al. [1], e no presente trabalho tal atividade não foi observada para a mesma MnP quando usada não imobilizada como catalisador na reação de fotodegradação (Figura 34) supõem-se que o H_2O_2 usado em lugar de oxigênio molecular seja responsável pela formação da espécie catalítica ativa no mecanismo de degradação oxidativa nas condições estudadas por Ucoski et al. [1].

Em contrapartida, os sólidos catalíticos resultantes da imobilização da MnP (sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano a MnP) apresentam atividade catalítica. Tal fato pode ser justificado por: **i)** a interação da radiação luminosa com o ZnO possibilita a formação de H_2O_2 (Equação 11 e 14), oxidante que poderia vir a interagir com a MnP, favorecendo a formação de espécie ativa de $\text{O}=\text{MnP}$, em uma proposta semelhante ao observado no trabalho relatado por Ucoski [1] ou **ii)** o sólido ZnO poderia ser responsável pela principal rota de degradação oxidativa nesses sólidos, uma vez que a atividade catalítica tanto do ZnOc quanto do ZnOnano é superior na ausência de luz se comparado com os sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano. Fato que seria possível uma vez que o ZnO possui excesso de cargas negativas, capazes assim de interagir com O_2 do meio para gerar espécies radicalares ativas para a degradação oxidativa do corante VB.

A atividade catalítica na ausência total de luz para os sólidos contendo ZnO (ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) pode ser organizada na seguinte Sequência 2:

MnP_ZnOnano < MnP_ZnOc < CuPc_ZnOnano < CuPc_ZnOc <
FePc_ZnOnano < FePc_ZnOc < ZnOnano < ZnOc **(Sequência 2)**

Ao comparar a Sequência 1 (na qual consta a ordem crescente de atividade fotocatalítica dos sólidos contendo ZnO na presença de radiação

proveniente de lâmpada LED) com a Sequência 2 (na qual consta a ordem crescente de atividade fotocatalítica dos sólidos contendo ZnO na ausência total de luz), é possível observar praticamente uma inversão na ordem de atividade, na qual os sólidos contendo FePc imobilizados apresentam a menor atividade fotocatalítica na presença de LED, porém uma das melhores atividades catalíticas na ausência total de luz, enquanto que os sólidos contendo MnP imobilizados apresentam melhor atividade fotocatalítica na presença de LED, porém menor atividade na ausência total de radiação.

Os resultados na presença de radiação visível (LED) já foram anteriormente discutidos e relacionados as bandas de absorção na região do visível, apresentadas na Figura 37. Porém, na ausência de radiação, novas considerações devem ser feitas visto que na ausência de luz não se pode esperar que haja qualquer processo de excitação dos sólidos com injeção de elétrons provenientes dos LUMO das espécies cromóforas para o semicondutor.

Entretanto é relevante destacar que na ausência de radiação (Sequência 2), os sólidos ZnO sem cromóforos (ZnOc e ZnOnano) apresentam melhores valores de atividade catalítica que os demais sólidos contendo espécies cromóforas imobilizadas. Tais resultados levam a concluir que parece que a imobilização das espécies cromóforas nos sólidos de ZnO de fato resultam em espécies catalíticas com menor atividade.

Para justificar essas observações pode-se supor que o modo de ancoramento das espécies cromóforas esteja de alguma maneira impedindo a ação das espécies catalíticas geralmente esperadas no mecanismo principal de degradação oxidativa do corante empregando sólidos de ZnO.

Além disso, é possível observar que tanto o íon metálico do macrociclo (Cu(II), Fe(III) ou Mn(III)) como o tipo de macrociclo (ftalocianina ou porfirina) não parecem ser relevantes para a atividade catalítica dos sólidos.

Fato ainda mais interessante pode ser observado na Sequência 2, quando se compara as atividades catalíticas dos sólidos ZnOc e ZnOnano. Apesar de ambas serem superiores às atividades catalíticas dos sólidos contendo cromóforos, o sólido ZnOc apresenta atividade superior a 90%, enquanto que o sólido ZnOnano apresenta atividade próxima a 60%. Essa observação indica que, nessa condição de ausência de radiação e sem espécie

imobilizadas, a morfologia do semicondutor parece influenciar fortemente na atividade catalítica do material resultante.

Sendo assim, os resultados apresentados na Figura 34 podem ser resumidos em:

- 1)** os sólidos de ZnO que não contêm espécies cromóforas imobilizadas (ZnOc e ZnOnano) apresentam alta atividade catalítica na ausência de luz, indicando que o excesso de cargas negativas, inerentes à estrutura desse semicondutor, podem estar contribuindo para a formação de espécies radicalares ativas; além disso, as diferentes morfologias dos sólidos de ZnO preparadas mostraram aparente influência nos resultados catalíticos obtidos;
- 2)** o complexo FePc é insolúvel no meio de reação e na ausência de luz apresenta melhor atividade catalítica, possivelmente relacionada a mecanismos de oxidação envolvendo espécies de ferro de alta valência, semelhante ao proposto por Han et al. [97] (Figura 38);
- 3)** o complexo de CuPc é solúvel no meio de reação e por esse motivo sua atividade (foto)catalítica não pode ser avaliada corretamente devido a ferramenta analítica escolhida nesse trabalho (UVVIS), uma vez que sua banda de absorção na região do visível se sobrepõe a banda do corante VB (Figura 35) que é monitorada durante a reação;
- 4)** o complexo de MnP também é solúvel no meio de reação, porém seu perfil espectral não se sobrepõe ao do corante VB (Figura 36) sendo possível de ser investigado como catalisador na reação catalítica nas diferentes condições analisadas; somado a isso esse complexo não apresenta atividade (foto)catalítica relevante se comparado com os demais sólidos (inferior a 10%). O uso de peróxido de hidrogênio em lugar de oxigênio do ar poderia levar a resultados diferentes;
- 5)** na presença de radiação halógena, todos os sólidos contendo ZnO (ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) apresentaram atividades fotocatalíticas semelhantes; não se observou qualquer dependência do tipo de ligante (porfirina ou ftalociniana), íon metálico (Cu, Fe ou Mn), ou morfologia do sólido ZnO, sugerindo que com essa radiação o mecanismo de reação deve estar relacionado aquele esperado pela atuação do semicondutor ZnO;

6) na presença de radiação LED e considerando os sólidos resultantes da imobilização de espécies cromóforas, observa-se que os sólidos MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano apresentaram os melhores resultados catalíticos, provavelmente devido ao complexo de Mn(II)P imobilizado apresentar a banda Soret de maior intensidade (413 nm) na região de emissão máxima da lâmpada LED (entre 400 e 450 nm) e

7) na ausência de luz e comparando os sólidos ZnO contendo espécies cromóforas, os sólidos contendo o complexo de FePc imobilizados (FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano) apresentaram os melhores resultados catalíticos, sugerindo o envolvimento de espécies de ferro de alta valência ou radiculares atuantes no mecanismo catalítico de oxidação da reação investigada.

4.5. AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE ESPÉCIES RADICALARES NA REAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE POR MEIO DO USO DE SEQUESTRANTES DE RADICAIS

Além de se investigar a atividade (foto)catalítica dos sólidos preparados o possível envolvimento de espécies radiculares reativas presentes na reação de degradação oxidativa do corante VB, foi também avaliada.

A presença de espécies radiculares foi investigada uma vez que é amplamente relatado na literatura sua relevância para tais processos de degradação oxidativa.

Vargas et al. [13], estudaram a fotodegradação do inseticida DDVP por sólidos contendo derivados de cobre(II)ftalocianina imobilizadas em TiO₂. Nesse estudo os autores avaliaram a atuação de espécies radiculares ativas tais como o •OH quanto o O₂^{•-} no mecanismo de degradação oxidativa do poluente orgânico. Porém, não avaliaram a relevância de cada uma das espécies para a reação.

Yang et al. observaram que espécies ativas como vacâncias (h⁺) e radicais hidroxila foram importantes na degradação de diversos corantes orgânicos, dentre eles o Azul de Metileno (AM), Laranja de Metila (LM) e Rodamine B (RhB), sob irradiação de radiação UV quando catalisadores a base de TiO₂ foram utilizados [77].

Qin et al., prepararam sólidos a base de ZnO e investigaram o seu uso como fotocatalisadores (mediante irradiação de luz UV) para a degradação do corante AM. Foi constatado que as espécies h^+ e o $O_2^{\bullet-}$ foram as mais relevantes para a degradação oxidativa do corante nas condições estudadas por esses autores.

El-Shazly et al. [60] e Zyoud et al. [11] avaliaram não apenas as espécies radicalares relevantes nos processos catalíticos investigados mas também a possível sequência de reações radicalares envolvida nos mecanismos de radiação, iniciamente com a irradiação dos sólidos, até se chegar na possível mineralização completa dos poluentes orgânicos investigados. Nesses estudos diferentes espécies radicalares ativas e relevantes foram propostas (Equações de 6 a 19):

$ZnO + hu \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^-$	Equação 6
$h^+ + e^- \rightarrow \text{calor}$	Equação 7
$H_2O + h_{bv}^{++} \rightarrow H^+ + OH^-$	Equação 8
$h_{bv}^+ + OH^- \rightarrow \bullet OH$	Equação 9
$e_{bc}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$	Equação 10
$O_2^{\bullet-} + HO_2 + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	Equação 11
$H^+ + O_2^{\bullet-} + e_{bc}^- \rightarrow HO_2\bullet$	Equação 12
$O_2^{\bullet-} + OH_2\bullet \rightarrow OHO_2\bullet + O^-$	Equação 13
$HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	Equação 14
$H_2O_2 + e_{bc}^- \rightarrow OH\bullet + OH^-$	Equação 15
$H_2O_2 \rightarrow 2OH\bullet$	Equação 16
$VB + O_2^{\bullet-} \rightarrow VB\bullet^- \rightarrow \text{Produtos de oxidação}$	Equação 17
$VB + OH\bullet \rightarrow VB\bullet \rightarrow \text{Produtos de oxidação}$	Equação 18
$VB + OHO_2\bullet \rightarrow VB\bullet \rightarrow \text{Produtos de oxidação}$	Equação 19

Além disso, Priyanka et al. [19] propuseram também que não apenas espécies semicondutoras podem gerar espécies radicalares ativas mas também a interação de espécies cromóforas com os sólidos semicondutores, na presença de água e também oxigênio, fazendo com que novas reações se tornem viáveis, como as descritas nas Equações 20 à 28:

$\text{FePc} + h\nu \rightarrow \text{FePc}^*$	Equação 20
$\text{FePc}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{FePc} + {}^1\text{O}_2$	Equação 21
$\text{FePc}^* + \text{ZnO} \rightarrow \text{FePc}^* + \text{ZnO} (e^-)$	Equação 22
$\text{ZnO} (e^-) + (\text{O}_2 \text{ ou } {}^1\text{O}_2) \rightarrow \text{ZnO} + \text{O}_2^{\cdot-}$	Equação 23
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{OH}^-$	Equação 24
$\text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^{\cdot}$	Equação 25
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}^{\cdot}$	Equação 26
$\text{VB} + \text{OH}^{\cdot} \rightarrow \text{Produtos de oxidação}$	Equação 27
$\text{VB} + \text{FePc}^* \rightarrow \text{Produtos de oxidação}$	Equação 28

Assim, para se entender melhor a possibilidade do envolvimento de espécies radicalares nos sistemas aqui estudados, realizou-se experimentos de degradação oxidação do corante VB mediante o uso de sequestrantes de radicais, espécies as quais reagem mais rapidamente com as espécies radicalares ativas, impedindo que essas possam atuar na oxidação do corante. Dessa forma, espera-se que quanto maior o decaimento na atividade (foto)catalítica na presença desses sequestrantes, maior é a relevância da espécie radicalar para a reação de degradação oxidativa avaliada [77,98].

Os resultados obtidos nesse estudo, utilizando os sequestrantes de radicais $^{\cdot}\text{OH}$ (álcool isopropílico - i-PrOH) e sequestrante de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ (1,4-benzoquinona - BQ), são apresentados nas Figuras 39 a 41 conforme condições de reação descritas na Tabela 4.

A Figura 39 mostra que somente o complexo FePc apresenta resultado catalítico na ausência de luz na presença ou não de inibidores de radical. Os demais complexos não imobilizados não apresentam qualquer resultado catalítico independente da presença ou não de inibidores.

Todos os sólidos em que ZnO está presente, seja ZnOc seja ZnOnano, apresentaram alguma atividade catalítica na ausência dos sequestrantes.

Quando o inibidor de radical $^{\cdot}\text{OH}$ é usado, todos os sólidos catalíticos compostos de cromóforo-ZnO (independente da morfologia) apresentaram queda na porcentagem de oxidação, sugerindo a relevância desse radical para o processo de degradação oxidativa na ausência de radiação luminosa. Digno de nota é a menor queda observada para o sólido FePc_ZnOc.

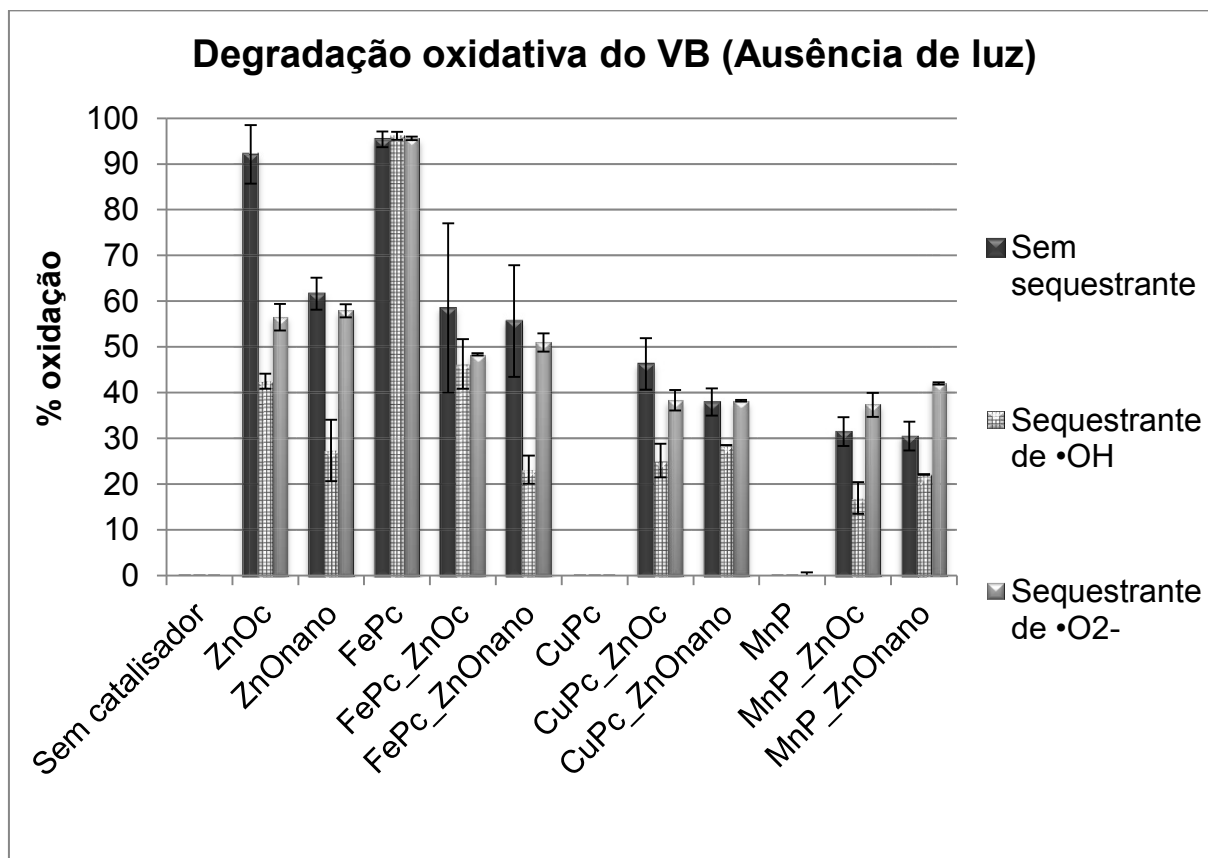


Figura 39: Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\bullet\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$), na ausência de radiação luminosa, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.

Quando o inibidor usado é o de radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) nenhuma queda de rendimento expressiva foi observada usando os sólidos complexo-ZnO. Somente o sólido ZnOc (sem complexo) mostrou uma queda expressiva assim como mostrou para o uso de radicais hidroxila.

Sendo assim, na ausência de luz, pode-se inferir que quando os catalisadores são aqueles baseados em complexo-ZnO (em qualquer morfologia) o $\bullet\text{OH}$ parece ser mais relevante que o $\bullet\text{O}_2^-$.

Para o sólido do complexo FePc tanto a presença do sequestrante de radicais $\bullet\text{OH}$ quanto de $\text{O}_2^{\bullet-}$ não alterou significativamente a atividade catalítica desse sólido. Tal resultado pode indicar que a rota catalítica radicalar não parece ser relevante no desempenho catalítico desse sólido sugerindo que a espécie catalítica de alta valência Fe(IV)=O , semelhante ao proposto por Han

et al. [97], (Figura 38) possa ser responsável pelo expressivo resultado catalítico observado para esse complexo na reação analisada.

Na presença de lâmpada halógena e na ausência de sequestrante de radical (Figura 40) todos os sólidos de complexo-ZnO (independente da morfologia) já apresentam alta atividade fotocatalítica diferentemente dos complexos sem imobilizar. Para os complexos não imobilizados, apenas o FePc apresenta alta atividade fotocatalítica seguido da MnP que apresenta um pequeno valor de porcentagem de oxidação.

Na ausência de inibidor, a Figura 40 mostra que ao se utilizar os sequestrantes de radicais $\bullet\text{OH}$ e de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$, não se observa nenhuma ou apenas uma pequena diminuição da atividade fotocatalítica de todos os sólidos. É observada diminuição da atividade fotocatalítica inferior a 10%. Tais resultados levam a crer que ambos os radicais estudados no presente trabalho não são de relevância para o desempenho fotocatalítico dos sólidos quando lâmpada halógena é empregada [98]. A única exceção a isso diz respeito ao complexo MnP, que na presença do sequestrante de radicais hidroxila, a pequena atividade catalítica observada na ausência do inibidor não é mais observada, sugerindo alguma importância dessa espécie radicalar para o processo catalítico desse complexo. Quando na presença do sequestrante de radical superóxido, a porcentagem de oxidação da reação usando MnP foi semelhante ao observado sem o uso de inibidor, sugerindo a pequena importância dessa espécie radicalar para o processo fotocatalítico do complexo de manganês.

Qin et al. [98] avaliaram a atividade fotocatalítica, na presença de radiação UV, de microesferas de ZnO contendo óxido de grafeno reduzido, na degradação do corante AM. Foram avaliadas a influência das espécies ativas $\bullet\text{OH}$ (por meio do sequestrante DMSO), $\text{O}_2^{\bullet-}$ (por meio do sequestrante BQ) e h^+ (por meio de sequestrante do sal de Na_2EDTA). Esses autores observaram que as espécies radicalares estudadas obedecem a seguinte sequência quando considerada a sua relevância no processo catalítico (Sequência 3):



(Sequência 3)

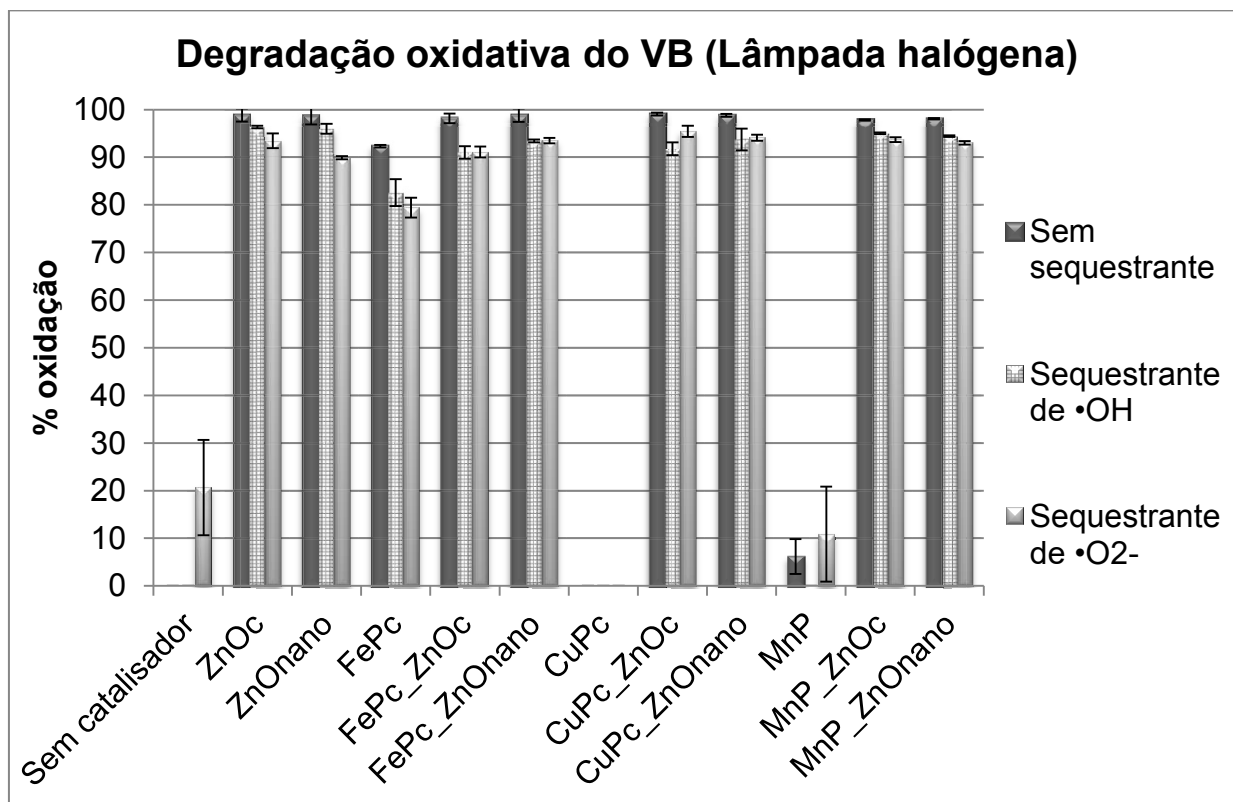


Figura 40: Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\bullet\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\bullet-}$), na presença de radiação proveniente de lâmpada halógena, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.

Yang et al., por sua vez, observam a influência dessas espécies radicalares na degradação assistida por radiação UV de diversos corantes orgânicos (azul de metileno – AM, rhodamine B – RhB, violeta cristal – VC, laranja de metila – LM, vermelho do congo – CR e laranja II – AO7), utilizando um sólido magnético composto de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$, denominado pelos autores de TSC [77]. Foi observado que para os corantes catiônicos (AM, RhB e VC) a espécie ativa mais relevante é o $\bullet\text{OH}$, enquanto que para os corantes aniônicos (LM, CR e AO7) a espécie mais relevante é o $\text{O}_2^{\bullet-}$. Além disso observaram que para o corante VC, a adição de KI (nesse caso utilizado como sequestrante de espécies h^+), melhora a atividade catalítica de degradação oxidativa. Os autores sugeriram que esse aumento de atividade poderia ser atribuído ao aumento do tempo de atuação dos elétrons na reação catalítica, uma vez que os espécies h^+ estariam confinados no sistema VC-KI [77],

permitindo assim que mais elétrons pudessem ser utilizados para o processo catalítico, devido ao maior tempo no qual esses elétrons estariam disponíveis. Porém, para os demais corantes estudados por esses autores, a espécie h^+ não demonstrou ser de importância para a degradação fotocatalítica nas condições estudadas.

Avaliando comparativamente os resultados dos trabalhos empregando fontes de radiação UV para a degradação fotocatalítica do corante AM [77,98] conclui-se que as espécies radicalares ativas mais relevante para o processo fotocatalítico não foram as mesmas, sendo a espécie h^+ para o estudo desenvolvido por Qin et al. [98] e a espécie radicalar $^{\bullet}OH$ para o estudo desenvolvido por Yang et al. [77]. Como em ambos os trabalhos foram utilizados sistemas catalíticos diferentes é razoável supor que as espécies ativas relevantes no processo fotocatalítico depende do fotocatalisador estudado e não apenas com o tipo de radiação ou do tipo de corante.

No presente trabalho, os resultados apresentados sob radiação de lâmpada halógena (Figura 40) sugerem que tanto o radical $^{\bullet}OH$ quanto o $O_2^{\bullet-}$ não parecem ser relevantes para a degradação oxidativa do corante VB. Outras espécies intermediárias passíveis de serem formadas quando espécies semicondutoras são envolvidas tais como a espécie h^+ poderiam estar desempenhando papel relevante para tal processo de degradação oxidativa. No entanto, esse papel não foi aqui investigado.

Os complexos de CuPc e MnP não apresentam qualquer resultado catalítico na presença de lâmpada LED. Sendo assim o uso de inibidores de espécies radicalares também não resultaram em nenhuma atividade fotocatalítica (Figura 41). Por outro lado, o sólido do complexo FePc apresenta atividade fotocatalítica na presença de luz LED e quando qualquer um dos inibidores foram utilizados o rendimento fotocatalítico pouco se alterou indicando que para esse complexo essas espécies radicalares são pouco relevantes e sugerindo que o desempenho fotocatalítico desse complexo possa de fato envolver a espécie fotocatalítica de alta valência $Fe(IV)=O$ como já discutido.

Ainda com relação aos resultados apresentados na Figura 41, todos os sólidos catalíticos contendo ZnO independente da morfologia, apresentam atividade fotocatalítica maior ou menor na presença de luz LED e ausência de

inibidores. Todas as reações utilizando os sólidos catalíticos estudados (exceto FePc_ZnO) apresentam queda nos valores de rendimento quando o inibidor de radicais $\cdot\text{OH}$ foi empregado. Essa queda pode ser maior ou menor, dependendo do sólido. Quanto as espécies cromóforas, a queda na atividade fotocatalítica é maior quando o cromóforo é a MnP ou a CuPc e é menor ou quase nula quando o cromóforo é a FePc. A queda na atividade fotocatalítica não parece ser influenciada pela morfologia do ZnO para os sólidos contendo cromóforo. No entanto, quando os sólidos não tem cromóforo (sólidos ZnOc e ZnOnano) uma maior queda é observada para o sólido ZnOnano.

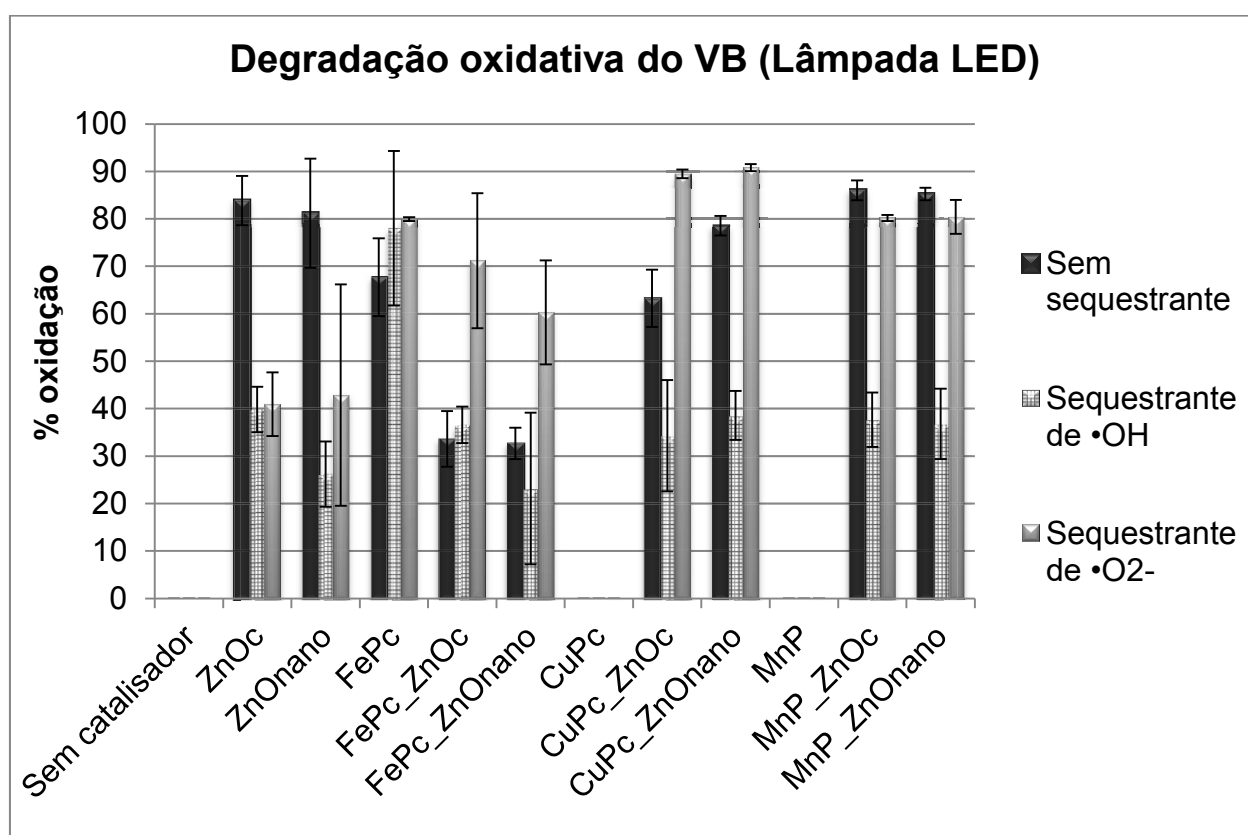


Figura 41: Resultados catalíticos de degradação oxidativa do corante VB utilizando os sólidos preparados e os sequestrantes de radicais i-PrOH (sequestrante de $\cdot\text{OH}$) e BQ (sequestrante de $\text{O}_2^{\cdot-}$), na presença de radiação proveniente de lâmpada LED, seguindo as condições de reação descritas na Tabela 4.

A soma desses resultados sugerem que na degradação oxidativa do corante na presença de radiação visível proveniente de lâmpada LED, o radical

$\cdot\text{OH}$ é relevante, semelhantes ao observado nos resultados na ausência de luz (Figura 39).

Por outro lado, quando se avalia os resultados utilizando o sequestrante de espécies $\text{O}_2^{\cdot-}$, não se observa efeito significativo no rendimento catalítico quando os sólidos utilizados são complexo ZnO (independente da morfologia). Esse radical parece ser relevante apenas nos sólidos que não apresentam espécies cromóforas onde se observaram quedas significativas no rendimento (sólidos ZnOc e ZnOnano).

Resultado que ainda precisa ser melhor avaliado foi apresentado pelos sólidos contendo as espécies cromóforas FePc e CuPc. Esses sólidos apresentaram aumento da atividade fotocatalítica (mais para os sólidos de FePc) quando o sequestrante de radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ foi empregada.

Yang et al. [77] reportaram que por vezes a adição de sequestrantes de radicais e outras espécies relevantes na catálise pode de fato auxiliar no processo fotocatalítico. Os autores observaram que ao se adicionar KI (utilizado como sequestrante de espécies h^+), a atividade fotocatalítica para a oxidação do corante VC aumentou. Esses autores não relatam experimentos específicos a fim de concluir como de fato tais sequestrantes poderiam incrementar a atividade fotocatalítica, porém os autores sugeriram que, nas condições por eles estudadas, a interação do sequestrante (KI) com o corante VC poderia levar a um aumento no tempo de vida de outras espécies ativas (no caso os elétrons como já comentado), mais relevantes para o processo [77].

Apesar de testes específicos não terem sido realizados no presente estudo para avaliar como o sequestrante de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ estaria contribuindo para melhorar a atividade fotocatalítica dos sólidos baseados nos cromóforos FePc e CuPc, esses resultados podem ir ao encontro dos resultados discutidos por esses autores [77]. Observa-se que mesmo o complexo FePc já apresenta um leve incremento da atividade catalítica uma possível interação entre o sequestrante desse radical (BQ) e a FePc poderia levar a uma espécie catalítica relevante no processo investigado.

A Tabela 11 resume os resultados apresentados nas Figuras 39 a 41 e as possíveis espécies radicalares relevantes nas diferentes condições empregadas nesse estudo (foto)catalítica.

Foi considerado para esse estudo, que uma espécie radicalar é relevante para o processo (foto)catalítico quando a porcentagem de oxidação diminuiu em mais de 10% com o uso do sequestrante de radical quando comparado com a atividade, nas mesmas condições, sem o seu uso.. Além disso, quando o decaimento da porcentagem de oxidação é inferior a 10%, foi considerado também que outras possíveis espécies ativas, aqui não avaliadas, podem também ser relevantes para a atividade (foto)catalítica.

Tabela 11: Possíveis espécies radicalares estudadas e relevantes no processo de degradação oxidativa do corante VB quando utilizados os sólidos preparados.

Sólido	Condições de luz		
	Ausência de luz	Luz halógena	Luz LED
ZnOc	$\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$
ZnOnano	$\cdot\text{OH}$	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$
FePc	Aumento de atividade	Outra espécie e $\text{O}_2^{\cdot-}$	Aumento de atividade
FePc_ZnOc	$\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$	Outras espécies	Aumento de atividade
FePc_ZnOnano	$\cdot\text{OH}$	$\text{O}_2^{\cdot-}$	Aumento de atividade
CuPc_ZnOc	$\cdot\text{OH}$	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$ e aumento da atividade com sequestrante de $\text{O}_2^{\cdot-}$
CuPc_ZnOnano	Aumento de atividade	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$ e aumento da atividade com sequestrante de $\text{O}_2^{\cdot-}$
MnP	Outra espécie	Outras espécies	Outras espécies
MnP_ZnOc	$\cdot\text{OH}$ e aumento da atividade com sequestrante de $\text{O}_2^{\cdot-}$	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$
MnP_ZnOnano	Aumento de atividade	Outras espécies	$\cdot\text{OH}$

4.6. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CINÉTICA NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DO CORANTE VERDE BRILHANTE (VB)

Estudos cinéticos preliminares foram realizados empregando somente os sólidos ZnOc, FePc e FePc_ZnOc a fim de melhor entender o comportamento catalítico discutido na parte 4.4.

Para esses estudos foi utilizada a concentração de catalisador de 250 mg L⁻¹ ($1,2 \times 10^{-7}$ - $6,8 \times 10^{-6}$ mmol de complexo), a qual foi escolhida levando-se em consideração que, no tempo de 1 h de reação, em uma maior concentração, já se observava um valor máximo de porcentagem de oxidação do corante para a maioria dos sólidos, dificultando a avaliação cinética.

As Figuras 42, 44 e 45 apresentam as curvas cinéticas obtidas para o período de tempo avaliado de 0 à 180 minutos para todos os sólidos, em duas condições de luminosidade: **i)** ausência total de luz e **ii)** presença de radiação proveniente de lâmpada halógena; uma vez que é relatado na literatura que tal radiação é aquela que melhor simula a radiação solar, além de se ter obtido os melhores resultados de atividade fotocatalítico com o uso de lâmpada halógena (como previamente descrito na sessão 4.4. e Figura 33).

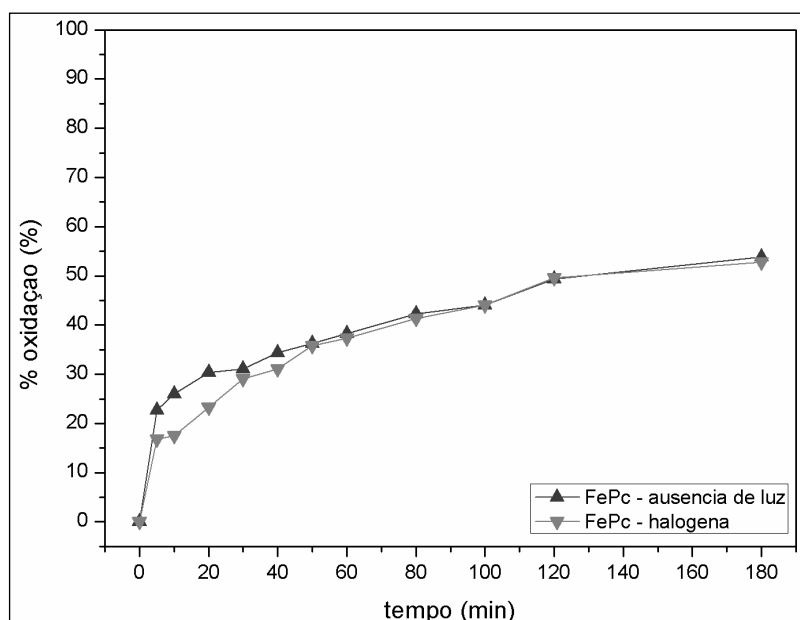


Figura 42: Curvas cinéticas de 0 à 180 min. referentes à degradação do corante VB pelo sólido FePc, na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.

A Figura 42 mostra que tanto na presença ou ausência de radiação luminosa praticamente não se observou mudança significativa na atividade catalítica do complexo FePc no intervalo de 180 minutos de reação. Além disso, ao final desse tempo a porcentagem de oxidação não ultrapassou 50%, independente da presença ou ausência de radiação luminosa (Figura 39, linha azul e linha rosa). Esses resultados, sugerem que nessas condições de reação estudadas, a reação catalítica envolvendo o complexo FePc como catalisador sólido não depende da radiação. Esses resultados sugerem também que a espécie de alta valência Fe(IV)=O proposta por Han et al. [97], cuja formação na reação não aparenta ser significativamente influenciada pela presença de radiação luminosa, pode estar envolvida como espécie catalítica ativa na reação estudada.

Esses autores reportam a formação dessa espécie de ferro de alta valência por meio da mediação do peróxido de hidrogênio, porém, relatos da formação de espécies de alta valência por meio da interação de Fe(III)Pc e oxigênio não foram encontrados.

Maldotti et al. [99] utilizaram Fe(III) porfirinas como catalisadores de reações de oxidação mediante a assistência de luz solar. Esses autores observaram que o passo inicial da reação catalítica de oxidação de cicloalcenos depende da redução do Fe(III) a Fe(II) , por um processo intramolecular de transferência de elétrons mediada pela radiação em comprimento de onda de 350 a 400 nm, seguido da interação da espécie de Fe(II) porfirina com o oxigênio molecular e posterior geração da espécie catalítica ativa. Para o processo de redução, a presença de um ligante axial no ferro foi importante e a redução do ferro é mediada pela luz com formação de espécie radicalar do ligante axial (Figura 43).

Ito et al. [100] utilizaram diferentes M(II)Pc ($\text{M} = \text{Cu, Mn, Fe, Ni}$) e Mn(III)Porfirinas e Fe(III)porfirinas como catalisadores de reação de oxidação de cetonas insaturadas utilizando oxigênio. Esses autores observaram melhores rendimentos para os complexos de Mn e Fe. No entanto, só observaram resultados catalíticos com os complexos porfirínicos visto que, semelhantemente aos complexos de Mn(II)Pc e Fe(II)Pc , puderam comprovar a prévia redução dos metais dos complexos porfirínicos.

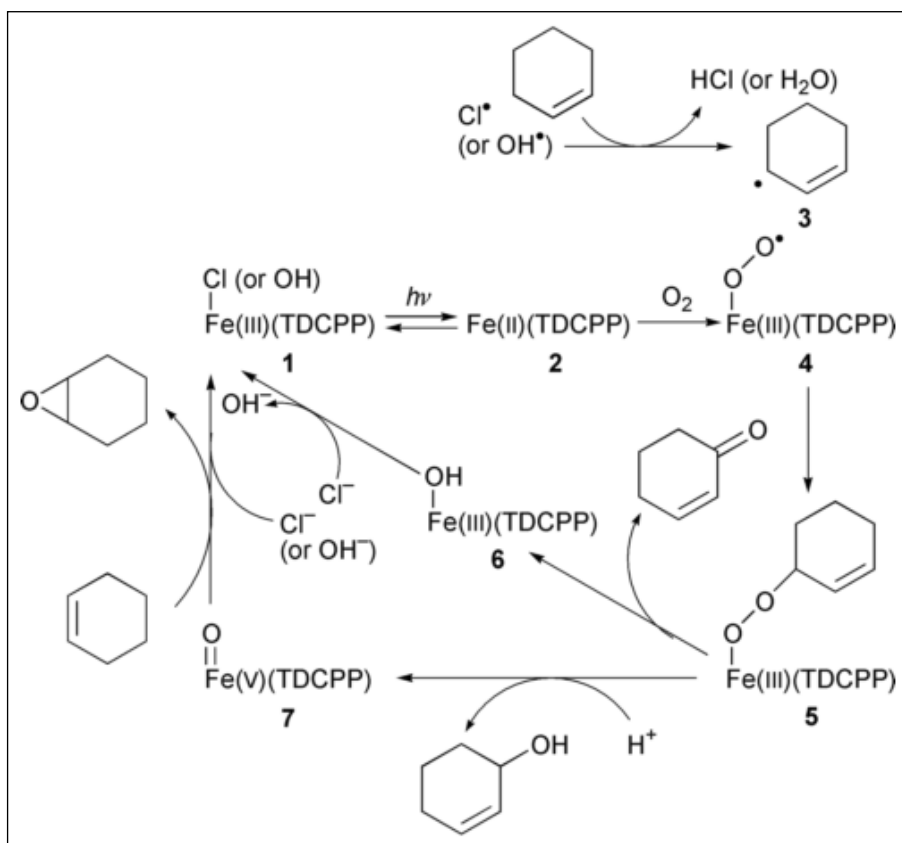


Figura 43: Mecanismo proposto por Maldotti et al. [99] para a oxidação do cicloexeno catalisada por espécies de Fe(III)porfirina. A espécie Fe(III) é reduzida em Fe(II) por meio da irradiação, e então a espécie reduzida interage com o O_2 para então reagir com o substrato orgânico.

A necessidade da prévia redução do Fe(III) dos complexos investigados para a posterior interação com o oxigênio molecular levando a espécie catalítica ativa na oxidação (Figura 43), somado aos resultados catalíticos apresentados na Figura 42 sugerem que o íon ferro do complexo FePc aqui investigado deve estar parcialmente reduzido a Fe(II), para que dessa forma possa interagir com oxigênio para a formação da espécie ativa na catálise [99].

De fato, medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a baixa temperatura do sólido de FePc utilizado nesses estudos [72] apresentam o sinal característico de Fe(III) spin alto com distorção rômica em $g=4,3$ [72]. No entanto, quando se analisa uma quantidade de matéria conhecida do complexo e a intensidade desse sinal comparativamente ao sinal de Fe(III) de um complexo de Ferroporfirina usando a mesma quantidade de matéria,

observa-se um intensidade de sinal para a FePc muito inferior a observada para a mesma quantidade de ferroporfirina. Esses resultados, embora qualitativos, mostram que na quantidade de matéria de ftalocianina de ferro analisada por EPR existe menos espécies de ferro(III) que na mesma quantidade analisada de ferroporfirina, sugerindo que espécies de ferro EPR silenciosas possam estar presentes na amostra de FePc analisada, como é o caso de espécies de Fe(II). Caso isso de fato seja verdadeiro, a Fe(II)Pc presente no sólido poderia interagir com o oxigênio (na presença ou ausência de luz) levando a espécie catalítica ativa de alta valência responsável pelos rendimentos observado (Figura 42).

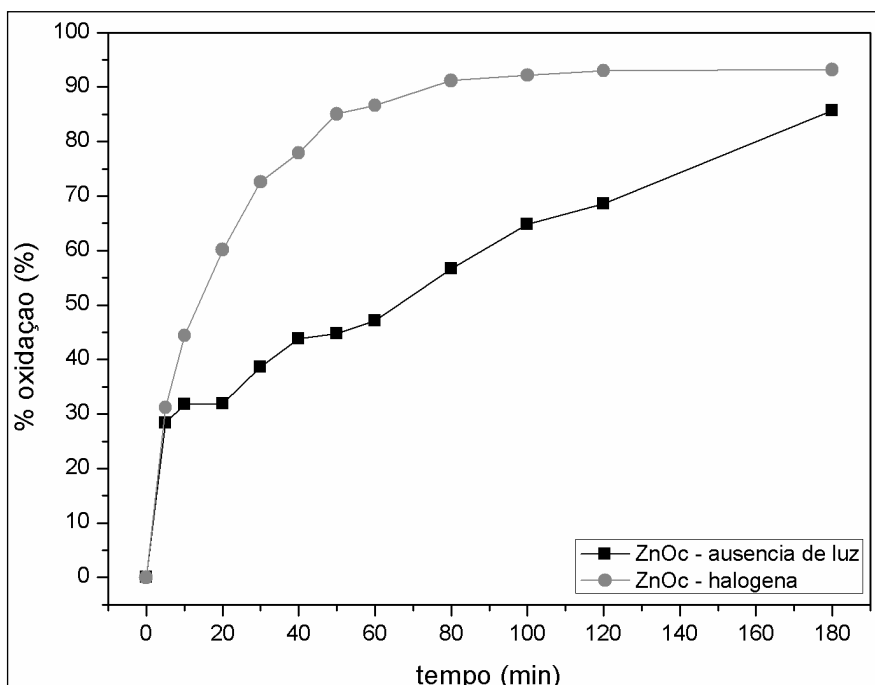


Figura 44: Curvas cinéticas obtidas na avaliação da reação de degradação oxidativa do corante VB pelo sólido ZnOc, no intervalo de tempo de 0 à 180 min. na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.

Empregando o sólido ZnOc como catalisador (Figura 44), verifica-se que a presença ou ausência de radiação luminosa é relevância para sua atividade catalítica (Figura 44) principalmente no que diz respeito aos primeiros 60 minutos de reação. Na ausência de luz, em 60 minutos, a porcentagem de

oxidação obtida é de apenas 45%, enquanto que na presença de luz, neste mesmo tempo, um resultado de cerca de 90% de oxidação foi observado.

Tais resultados indicam que, nos primeiros 60 min. de reação, a formação de espécie ativas, como àquelas propostas nas Equações 6 a 19, é diretamente afetada pela incidência de luz [11,60]. Por outro lado, na ausência de luz outras espécies ativas poderiam ser formadas, no entanto essas espécies parecem demandar mais tempo para reagirem com o corante VB.

A maioria dos estudos presentes na literatura que discutem quais espécies ativas estão presentes na degradação oxidativa de poluente orgânicos mediante o uso de espécie semicondutoras como catalisador apresentam apenas condições de reação assistidas por radiação UV ou visível, porém não na ausência total de luz. Como exemplo desses estudos podemos citar as espécies radicalares propostas por El-Shazly et al. [60] e Zyoud et al. [11] e apresentadas nas Equações 6 a 19.

Mediante a análise dos resultados preliminares alcançados no desenvolvimento desse trabalho, ainda não é possível afirmar qual o mecanismo e/ou as espécies ativas envolvidas no processo catalítico utilizando os sólidos de ZnO e ZnO nano aqui estudados, e se esses mecanismos e espécies catalíticas diferem dos já apresentados por outros autores, na ausência e presença de radiação.

Para o sólido FePc_ZnO observa-se que, na ausência de luz (Figura 45, linha verde), uma menor porcentagem de oxidação é obtida em qualquer tempo de reação. Observa-se também que na presença de luz (Figura 45, linha marrom) sua atividade de oxidação se aproxima de 90% em 180 min., sugerindo a relevância da luz na reação catalítica promovida por esse sólido.

Na presença de luz, o sólido FePc_ZnO apresentou menor valor de porcentagem de oxidação para qualquer tempo investigado se comparado ao uso catalítico do sólido suporte ZnO (comparação das linhas vermelha, Figura 44, e marrom, Figura 45) e mesmo ao próprio sólido de FePc quando se olha o resultado na ausência de luz (Figura 42, linha azul). Tal fato pode estar relacionado a ocorrência de aglomeração de FePc sobre o sólido ZnO (como observado nas imagens de MET nas Figuras 24A e 24B), o que pode estar sendo minimizado quando o sólido de FePc é utilizado na catálise. Essa aglomeração da FePc no sólido catalítico FePc_ZnO pode estar impedindo o

acesso do corante aos sítios ativos tanto da FePc quanto da ZnOc, ou ainda impedindo a formação de espécies radiculares reativas relevantes, minimizando assim sua atividade catalítica.

No entanto, em maior tempo de reação (180 minutos) os valores de porcentagem de oxidação na presença de luz empregando esse sólido (Figura 44, linha marrom) se comparado ao sólido ZnOc (Figura 44, linha vermelha) quase se assemelham sugerindo que na presença de radiação o maior tempo de reação favorece a exposição do substrato as espécies catalíticas ativas ou ainda favorece a maior interação do catalisador e substrato, melhorando o resultado catalítico.

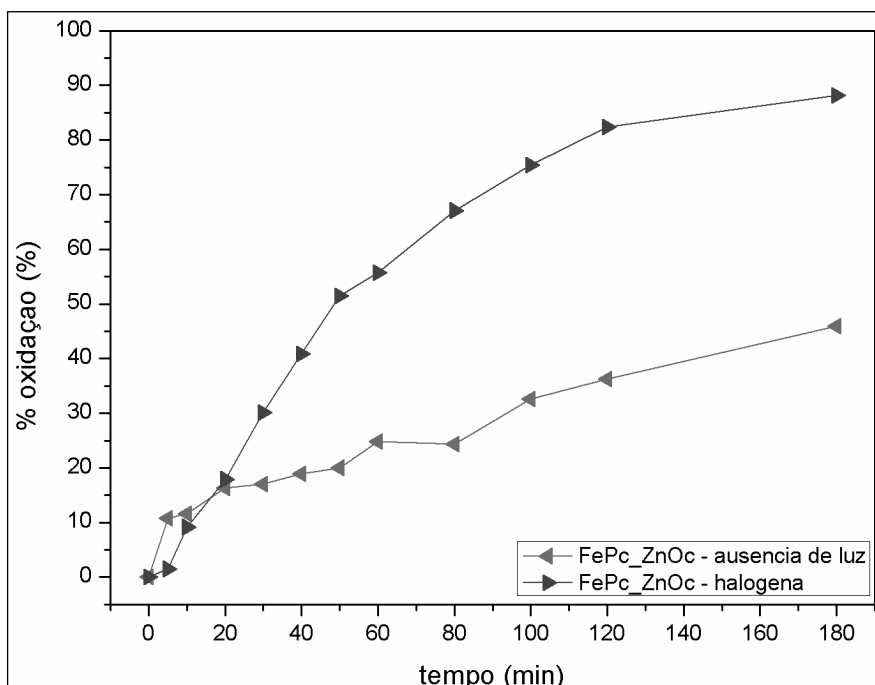


Figura 45: Curvas cinéticas obtidas na avaliação da reação de degradação oxidativa do corante VB pelo sólido FePc_ZnOc, no intervalo de tempo de 0 à 180 min. na ausência e presença de radiação luminosa de lâmpada halógena, nas condições de reação descritas na sessão 3.6.

Por outro lado, comparando o resultado catalítico do complexo FePc (Figura 42) e do sólido FePc_ZnOc (Figura 45) em tempos maiores que 100 minutos, pode-se observar resultados superiores para o complexo imobilizado sugerindo que a interação FePc-ZnO melhora consideravelmente a atividade catalítica da metaloftalocianina na presença da radiação luminosa.

Os resultados apresentados nas Figuras 42, 44 e 45 sugerem que quando tanto o complexo FePc quanto o sólido ZnOc compõem o sólido catalítico (sólido FePc_ZnOc), tanto espécies de radicais produzidas pela ação do semiconductor quanto espécies de ferro de alta valência podem ser ativas, modificando a atividade fotocatalítica do sólido FePc_ZnOc se comparado as atividades dos sólidos ZnOc e FePc individualmente.

4.7.AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS COMPOSTOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

Os resultados obtidos para a oxidação fotocatalítica do substrato orgânico cicloexano empregando os compostos estudados nesse trabalho são apresentados no gráfico da Figura 46.

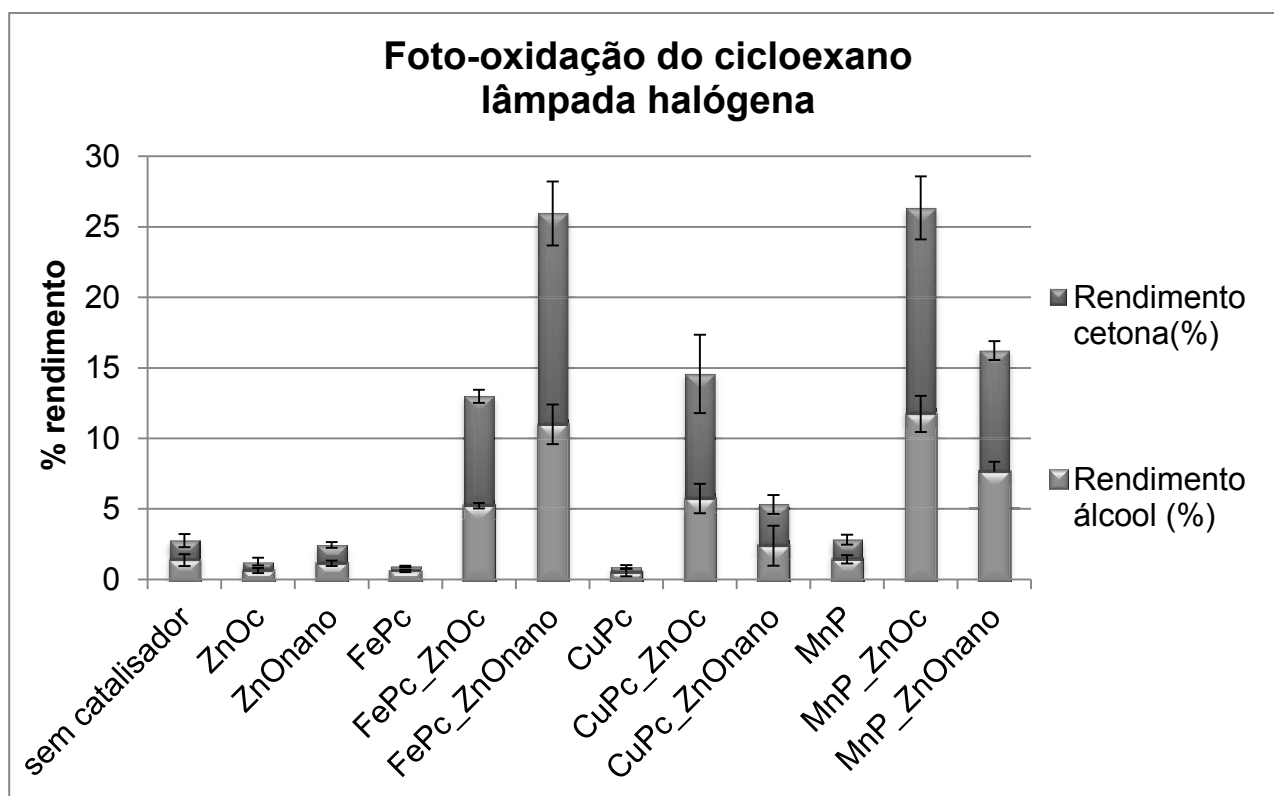


Figura 46: Resultados de rendimento calculado com base no substrato orgânico cicloexano para a oxidação do cicloexano por peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente na presença de radiação proveniente de lâmpada halógena, utilizando como catalisadores os sólidos preparados nesse trabalho (detalhamento das condições de reação estão descritas na Tabela 5).

As reações controle realizadas na ausência de qualquer espécie catalítica e somente na presença do substrato e do peróxido de hidrogênio (Tabela 5) levaram a valores de rendimento de aproximadamente 1%, tanto para cicloexanol quanto para cicloexanona. Tal resultado sugere que na ausência de catalisador a radiação luminosa em colaboração com o oxidante é pouco eficaz para gerar espécies capazes de promover a oxidação do cicloexano aos produtos majoritários esperados álcool ou cetona. Além disso, não se observa qualquer tendência a seletividade de um ou outro produto (Figura 48). Quando esses resultados são comparados aos outros apresentados na Figura 46, pode-se concluir que os valores de rendimento observados de álcool e cetona nas reações empregando os diversos sólidos utilizados como catalisadores, podem ser atribuídos a ação catalítica causada pelo conjunto suporte-complexo-luz.

Analisando inicialmente o desempenho catalítico dos complexos utilizados como catalisadores sem envolvimento do suporte (FePc, CuPc e MnP), observa-se que os três apresentaram resultados de rendimento inferiores a 2%. Além disso, pode-se também observar que o complexo de MnP apresentou resultado levemente superior aos apresentados quando o complexo usado como catalisador foi de ftalocianina, tanto de ferro quanto de cobre.

Resultado semelhante foi observado também quando os sólidos suportes (ZnOc ou ZnOnano) foram utilizados como catalisadores. Os valores de rendimento a álcool e cetona foram inferiores a 2% e nenhuma seletividade preferencial foi observada.

Analisando o resultado catalítico apresentado pelo complexo MnP (uma porfirina catiônica aquosolúvel), observa-se que quando empregado na reação catalítica esse complexo foi parcialmente insolúvel, mesmo empregando peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio. Esse fato associado a presença de luz pode justificar o baixo valor de rendimento apresentado por esse complexo nas condições de reação aqui investigadas (Figura 46).

Diversos trabalhos mostram que esse e outros complexos de manganês(III) porfirinas apresentam razoável desempenho catalítico, na ausência de luz, empregando H_2O_2 , outros peróxidos (como o *tert*-

butilhidroperóxido) ou iodosilbenzeno (PhIO) na oxidação de diferentes substratos.

Li et al. [101] utilizando a mesma MnP empregada neste trabalho e o respectivo complexo imobilizado em sílica mesoporosa na oxidação de alcenos por PhIO, observaram rendimentos superiores a 50%.

Machado et al. [102] utilizaram essa MnP em solução e também imobilizada em argila haloisita. Esses autores observaram que na oxidação de cicloexano essa MnP não imobilizada apresentou rendimento de 6% de álcool e 2% de cetona utilizando PhIO e em condições experimentais semelhantes as adotadas nesse trabalho, na ausência de luz.

Similarmente, Ucoski et al. [103] utilizaram a MnP na reação de oxidação de cicloexano obtendo 6,8% de álcool e 3,1% de cetona em condições de reação catalítica similares às adotadas por Machado [102]. No entanto, após a imobilização do complexo em sílica mesoporosa hexagonal (HMS), o desempenho catalítico foi muito superior apresentando 18% de álcool e 1% de cetona. De fato, esses autores observaram que a insolubilidade da MnP em solução e sua baixa estabilidade a fatores como degradação oxidativa do anel porfirínico, é em muito superada quando o complexo é imobilizado em sílica.

Machado et al. [104], utilizando melhores condições de solubilidade, obtiveram rendimentos de 16% de álcool (calculado pela quantidade de oxidante utilizada) quando a MnP foi utilizada como catalisador na oxidação de cicloexano. Quando imobilizada em argila montmorilonita, no entanto, esse rendimento passou a 82% de álcool, mostrando o aumento da estabilidade da MnP quando imobilizada nesse suporte.

Quanto a formação de espécies de alta valência envolvendo MnP capazes de atuarem na oxidação de alceno, assim como sua estabilidade em solução de reação, muitos relatos foram feitos na literatura. Nesses relatos os autores investigaram a formação da espécie catalítica de alta valência $Mn(V)=O$ por diferentes técnicas.

Nam et al. relataram o uso de cinco complexos de manganês porfirina neutras e diferentes doadores de oxigênio para a preparação de espécies catalíticas de alta valência ativas na oxidação de substratos orgânicos [105,106].

Groves et al. estudaram as espécies intermediárias de alta valência envolvidas na catélise com o isômero 2 da mesma porfirina estudada no presente trabalho (MnP) [107].

Smegal et al. utilizaram a tetrafenilporfirina manganês (MnTPP) e PhIO para a oxidação de cicloexano [108]. Os estudos foram direcionados para a formação e estabilidade da espécie de alta valência responsável pelos resultados catalíticos.

Stevens et al. utilizaram complexos de Fe(III) da mesma porfirina empregada aqui (TMPyP) e estudaram a estabilidade desse complexo em reações catalíticas de oxidação em comparação com outros ligantes porfirinas visando entender a estabilidade desse complexo em solução [109].

Esses trabalhos tem mostrado que quando o ligante porfirina apresenta em sua estrutura grupos halogênios nos substituintes periféricos, capazes de exercer o efeito retirador de densidade eletrônica do anel macrocíclico, o complexo catalítico fica mais robusto e resistente à possíveis degradações do ligante porfirina nas reações catalíticas de oxidação e o rendimento de álcool e cetona na oxidação do cicloexano aumenta [110].

Embora a MnP aqui empregada (Mn(III)TMPyP) não apresente um ligante porfirina com estrutura robusta capaz de resistir as condições severas da reação de oxidação aqui empregadas, os estudos desenvolvidos em nosso grupo com esse complexo de MnP mostram que rendimentos superiores a 5% podem ser obtidos [102-104]. Sendo assim, o baixo valor de rendimento observado na Figura 43 para a MnP pode estar relacionado a parcial destruição da MnP causada pelo uso do H_2O_2 e também da luz nas condições investigadas.

Porém, é relevante ressaltar que, em todos os trabalhos citados acima, os cálculos realizados para a avaliação da atividade catalítica foram rendimento baseado na quantidade de oxidante utilizado, uma vez que nesses trabalhos é utilizado PhIO como oxidante. EM contrapartida, no presente trabalho a atividade catalítica foi quantificada na forma de rendimento baseado na quantidade de substrato utilizado, ou seja, a quantidade de matéria de cicloexano que foi convertida em cicloexanol e cicloexanona (essa quantificação em rendimento foi realizada uma vez que o oxidante utilizado no presente trabalho foi o peróxido de hidrogênio e como esse sofre

desproporcionamento, não é possível realizar o cálculo de rendimento como no caso dos estudos utilizando o PhIO como espécie doadora de oxigênio). Como no presente trabalho foi utilizado um excesso de substrato (proporção molar de 1:100:1000 de catalisador/oxidante/substrato), já se esperava valores baixos de rendimento.

A Figura 45 mostra também os resultados catalíticos obtidos com os complexos após imobilização nos suportes de ZnO. Os resultados podem ser resumido em:

i) todos os sólidos resultantes da imobilização dos complexos investigados apresentaram resultados catalíticos superiores aos apresentados pelos complexos não imobilizados;

ii) comparando os complexos de ligante ftalocianina, o complexo de FePc apresentou melhores resultado de rendimento nos dois sólidos suportes se comparado ao complexo de CuPc;

iii) quando os ligantes porfirina e ftalocianina são comparados (MP *versus* MPc) observa-se que não há uma tendência de melhor valor de rendimento para qualquer um dos ligantes;

iv) quando os íons metálicos são comparados, os resultados catalíticos mostram que os sólidos contendo os complexos de Fe e Mn apresentaram conversões sempre superiores às apresentadas pelos sólidos contendo o complexo de Cu;

v) quanto ao tipo de suporte utilizado na imobilização dos complexos, observa-se que tanto o sólido resultante da imobilização de um complexo em ZnOc apresentou bons valores de rendimento (sólido MnP_ZnOc) quanto o sólido resultante da imobilização de um complexo em ZnO_nano (FePc_ZnOnano), indicando assim que ambas morfologias do ZnO proporcionam atividades catalíticas elevadas e

vi) todos os sólidos resultantes da imobilização de complexos independente do ligante, do metal ou do suporte apresentaram resultados catalíticos com seletividade maior para a cetona em relação ao álcool (fato que será melhor discutido a seguir, na Figura 48).

Quanto ao uso do complexo de MnP em catálise homogênea ou heterogênea (pelo emprego de sólidos resultantes da imobilização desse complexo em diferentes suportes), é razoavelmente aceito e bem relatado na literatura o envolvimento de uma espécie catalítica ativa de alta valência, resultante da reação de Mn(II) ou Mn(III)porfirina e peróxido de hidrogênio (ou outro doador de oxigênio como por exemplo o iodosilbenzeno), capaz de promover a oxidação do cicloexano [111-113].

A Figura 46 apresenta uma proposta de mecanismo reportado recentemente por Castro et al. [114] para justificar a ação catalítica de diferentes MnP em reação de oxidação de cicloexano por H₂O₂. Tal mecanismo foi baseado em diferentes propostas apresentadas na literatura e consideradas consenso entre a comunidade acadêmica [113,115,116].

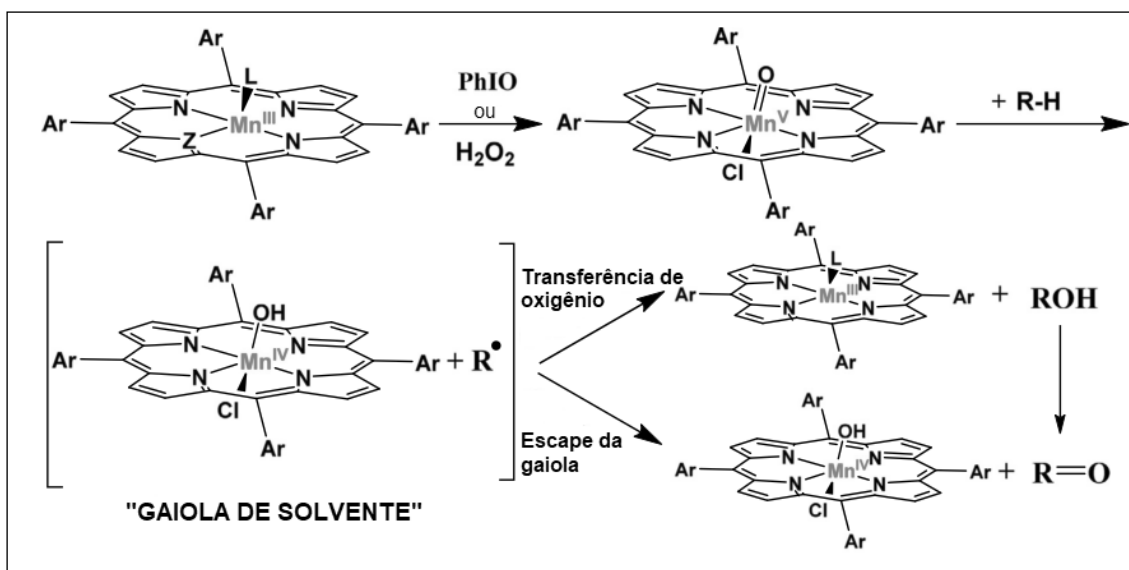


Figura 47: Proposta de mecanismo para a oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona [114].

O mecanismo indicado na Figura 47 é separado nas seguintes etapas:

(1) reação da manganês(III) porfirina com a espécie doadora de oxigênio, (PhIO ou H₂O₂), levando a espécie de alta valência Mn(V) ligada ao oxigênio;

(2) abstração de um átomo de hidrogênio do substrato cicloexano pela espécie catalítica ativa Metal-oxo e

(3) formação de um radical cicloexila ($R\bullet$) e a espécie hidroxometal(IV)oxoporfirina, que em catálise homogênea, estariam confinadas em uma “gaiola de solvente”; nessa etapa do mecanismo duas possibilidades são propostas:

(3.1) o radical $R\bullet$ reage rapidamente com o grupo OH ligado à manganês(V)oxo porfirina (*oxygen rebound step*), uma vez que ambas estariam na mesma gaiola de solvente de reação, levando ao produto hidroxilado, com concomitante recuperação do complexo de Mn(III)porfirina inicial e/ou

(3.2) escape da espécie radicalar $R\bullet$ da gaiola de solvente levando ao produto cetona.

Além disso, a formação de cetona também é possível pela reoxidação do álcool. Nesse processo pode haver o envolvimento de uma outra espécie catalítica $Mn(V)=O$.

Além de levar a oxidação do substrato, a espécie de alta valência pode também oxidar uma molécula do próprio complexo, levando à destruição oxidativa do catalisador, fato que pode minimizar sua atividade catalítica para a oxidação dos substratos desejados [95].

O radical cicloexila ($R\bullet$) pode também reagir com qualquer outra espécie em solução de reação levando a outros subprodutos de reação, como por exemplo o solvente diclorometano levando ao cloro-cicloexano.

Ainda é relevante a observação que no trabalho de Castro et al. [114] não foram observados rendimentos significativos quando se utilizou apenas o H_2O_2 para a oxidação do cicloexano. Rendimentos de no máximo 16% foram obtidos quando se utilizou acetato de amônio como co-catalisador [114].

Tôrres et al. [96] relataram a oxidação do cicloexanol a cicloexanona, quando utilizaram manganês(III)porfirinas e iodosilbenzeno para a oxidação de cicloexano em um mecanismo denominado concertado (Figura 48). Nesse mecanismo um dos pares eletrônicos da espécie $Mn=O$ é transferido para a ligação O-H do álcool, ao passo que o par eletrônico da ligação C-H é transferido para a ligação C-O no substrato orgânico e, por fim, o par eletrônico da ligação O-H do álcool é transferido, formando uma ligação O-H na metaloporfirina. Assim, é formado a cicloexanona e uma molécula de MnP

ligada a uma H_2O . Por final, a molécula de água é eliminada, restaurando o catalisador Mn(III)P inicial.

As mesmas considerações mecanísticas feitas para o uso de MnP podem ser extrapoladas para o uso de ferro(III)porfirinas [46,115,117].

No presente trabalho, espera-se que ao se envolver complexos de porfirina ou ftalocianina com os íons dos metais manganês e ferro, mecanismos semelhantes ao descrito pelas Figuras 46 e 47 de reação de oxidação também estejam ocorrendo. No entanto, o mesmo não se espera para o complexo de CuPc .

Os resultados preliminares observados pelo emprego catalítico dos sólidos contendo os complexos de MnP e FePc em reações de oxidação do corante VB mostram evidências da possível redução dos íons metálicos ($\text{M(III)} \rightarrow \text{M(II)}$) tanto nos sólidos resultantes da imobilização quanto somente com os complexos.

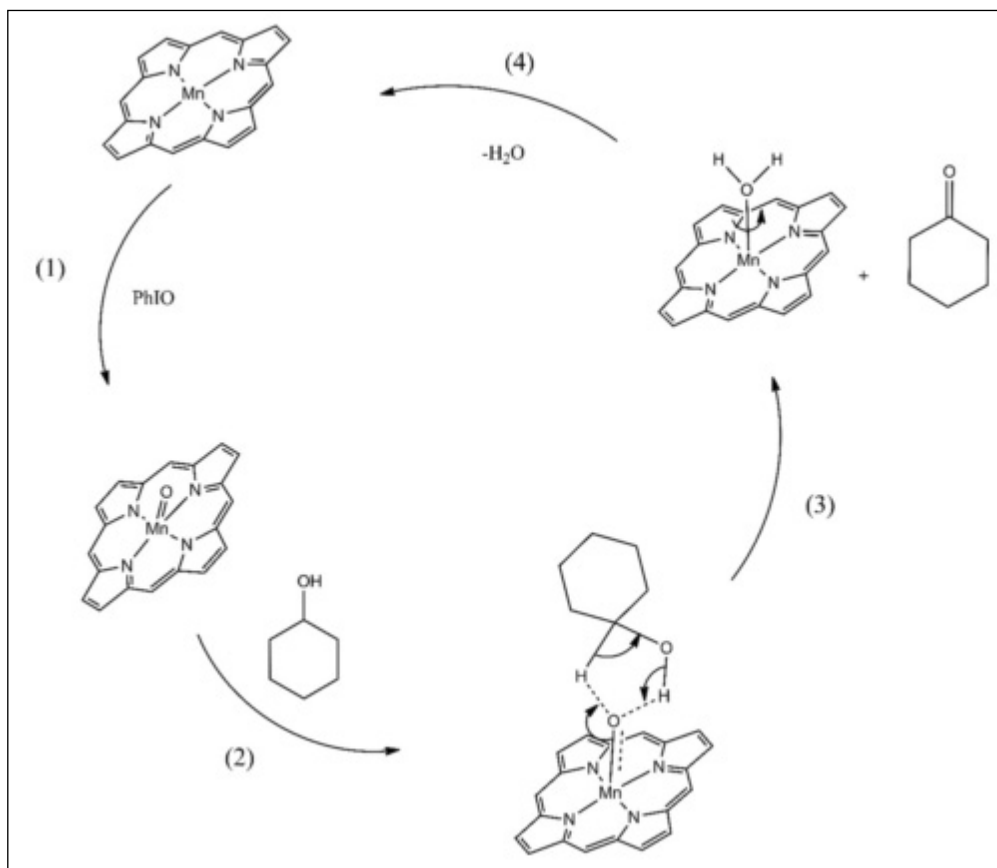


Figura 48: Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexanol a cicloexanona por manganês(III)porfirinas, imagem adaptada de Tôrre et al. [118].

Tais evidências de redução dos íons metálicos foram obtidas por meio dos espectros de UVVIS de sólido no modo reflectância (Figura 37) e das análises de EPR (Figura 29), como já discutido.

No entanto, a utilização do doador de oxigênio H_2O_2 para a oxidação do cicloexano, parece levar a espécie catalítica ativa metaloxo eficientemente para os complexos de Mn e Fe, nas condições de reação aqui empregadas. Isso pode ser confirmado nos resultados apresentados na Figura 46, que mostram que os sólidos de FePc_ZnOc, MnP_ZnOc, FePc_ZnOnano e MnP_ZnOnano apresentam valores de rendimento de oxidação elevados se comparado com os demais sólidos estudados. Esses resultados sugerem que possivelmente a utilização da luz, somado ao uso dos complexos imobilizados nos suportes possam estar atuando positivamente na oxidação do substrato.

Huang et al. [55] reportaram a atividade catalítica de meso-tetrakis(pentafluorfenil)porfirina ferro(III), $[\text{Fe}(\text{TPFPP})\text{Cl}]$, imobilizada em óxido de zinco na oxidação de cicloexano por oxigênio molecular. Na Figura 49 esta representado o mecanismo de reação proposto por esses autores para a reação catalítica.

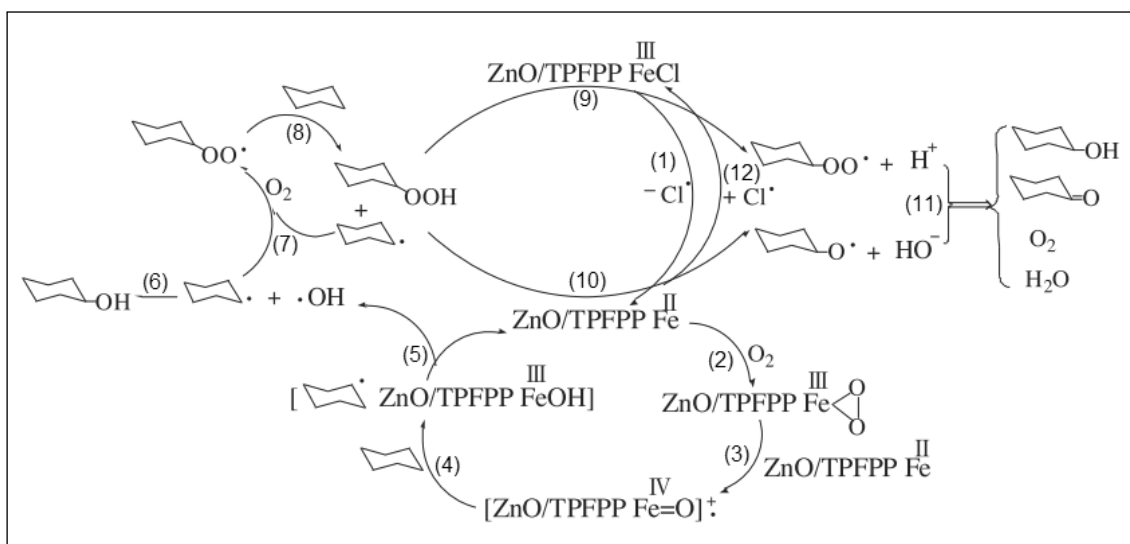


Figura 49: Mecanismo proposto para a reação de oxidação de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona por di-oxigênio catalisada por ferro(III)porfirina imobilizada em óxido de zinco ($\text{ZnO/TPFPPFe(III)Cl}$), imagem adaptada de Huang et al. [55].

Nesse mecanismo os autores propuseram diferentes etapas, ocorrendo inicialmente uma redução do complexo de ferro(III)porfirina ligado ao ZnO a Fe(II). Os autores argumentam que essa redução ocorre porque um átomo de oxigênio do suporte ZnO coordenado ao íon Fe(III) do complexo desencadeia um deslocamento da densidade eletrônica da ligação do Fe(III) e seu ligante axial, o íon cloreto, resultando na quebra homolítica da ligação Fe(III)-Cl. Dessa forma, o cloreto é deslocado na forma de radical $\text{Cl}\cdot$ e o ferro é reduzido a Fe(II) (etapa 1). Após isso, uma molécula de O_2 liga-se ao Fe(II) para formar o complexo peroxo (etapa 2).

Outro aspecto levantado pelos autores é que a presença de 20 átomos de flúor nos substituintes fenila dessa porfirina, tornam o íon de ferro central altamente positivo, contribuindo para a ativação do oxigênio, levando ao complexo $^{++}[\text{O}=\text{Fe}(\text{IV})(\text{TPFPP})/\text{ZnO}]$ (etapa 3). Este processo é promovido pelo suporte ZnO, conforme afirmam os autores. A espécie de ferro de alta valência reage então com o cicloexano, formando uma gaiola de reação contendo o radical cicloexila e uma espécie $\text{ZnO/TPFPP Fe(III)OH}$, semelhantemente ao mecanismo já discutido para MnP (etapa 4), levando ao produto álcool (etapas 5 e 6). Além disso, o radical cicloexila pode ainda reagir com o oxidante O_2 , para formar a espécie radical peróxido de cicloexila e esse radical reage com outra molécula de cicloexano, formando o produto hidroperóxido de cicloexila (etapas 7 e 8).

A mistura de produtos peróxido de hidrocicloexila e radical cicloexila pode ainda reagir com a espécie $\text{ZnO/TPFPP Fe(III)Cl}$, levando a formação de radical peróxido de cicloexila e íons H^+ (etapa 9), ou radical cicloexanóxido e íons OH^- caso a reação envolva a espécie ZnO/TPFPP Fe(II) (etapa 10). Ambas as espécies radicalares formadas podem reagir entre si levando finalmente a mais cicloexanol e também a cicloexanona, além de O_2 e H_2O (etapa 11). Por fim, o radical $\cdot\text{Cl}$ volta a interagir com o ZnO/TPFPP Fe(II) , restaurando a espécie inicial $\text{ZnO/TPFPP Fe(III)Cl}$ (etapa 12).

Os autores também relatam que, por utilizarem temperatura de reação elevada (cerca de 150°C), a ativação de Fe(III)P é possível, pois o aumento da temperatura beneficia a clivagem da ligação Fe-Cl, levando a redução do ferro. Além disso, essa temperatura também contribui para promover a clivagem da ligação O-O do peroxicomplexo de ferro(II), levando a espécie catalítica ativa.

Os autores afirmam também que a imobilização da Fe(TPFPP) no óxido de zinco melhora sua atividade catalítica [55], devido as fortes interações entre o sólido suporte e a ferroporfirina e ainda o sólido ZnO/TPFPP Fe(III)Cl promove mais rapidamente a decomposição do hidroperóxido de cicloexila aos produtos cicloexanol e cicloexanona [55].

Semelhantemente, Huang et al. [119] também estudaram o uso catalítico do sólido resultante da imobilização de [Mn(III)(TPP)Cl] [119] imobilizada em bohemita na oxidação do cicloexano por peróxido de hidrogênio.

Nesse trabalho os autores afirmam que a Mn(III)porfirina se imobiliza ao suporte por meio da coordenação axial de grupos hidroxila do suporte e o íon Mn(III) da porfirina. Os tamanhos de ligação OH-Mn variam com a temperatura. Temperaturas mais elevadas, semelhante as adotadas no experimento relatado pelos autores (cerca de 150° C) favorecem a doação do par de elétrons do átomo de oxigênio do ligante hidroxila para o Mn(III), resultando na sua redução e facilitando sua reação com o O₂, levando a espécie catalítica ativa.

Embora nenhum experimento no presente trabalho tenha sido realizado para se estudar o mecanismo de reação envolvendo a FePc ou a MnP (independente do estado de oxidação do íon metálico), os resultados experimentais observados na Figura 46 sugerem que uma etapa de ativação do cicloexano seja de fato realizada por uma espécie de metal oxo de alta valência, sendo essa espécie formada por meio da interação da FePc ou da MnP com o H₂O₂. Então, essa espécie poderia reagir com o substrato (semelhante ao descrito na etapa 4 do mecanismo proposto por Huang et al. [55]) e então promover a oxidação do substrato aos produtos cicloexanol e cicloexanona.

Para os sólidos contendo CuPc (CuPc pura, CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano), mecanismos contendo esse íon metálico para a oxidação de cicloexano não são comuns na literatura. Porém, Armengol et al. [120], relataram o uso catalítico de cobre(II) ftalocianinas imobilizadas em zeolita Faujasita Y e em sílica mesoporosa MCM-41, em reações de oxidação de cicloexano, utilizando tanto o H₂O₂ e quanto o *tert*-butil hidroperóxido como espécies oxidantes.

Os autores observaram rendimentos da ordem de 50% de álcool e 50% de cetona, para ambos oxidantes utilizados. Além disso, os autores

observaram que a maior dimensão do poro da MCM-41 em relação ao poro da zeólita faujasita, afetou os resultados de rendimento e de seletividade da Cu(II)Pc [120].

Tan et al., por sua vez, utilizam polímeros conjugados de cobre(II) porfirinas em conjunto com N-hidroxiftalimida (NHPI) como catalisadores para a oxidação de ciclohexilbenzeno (CHB) [121].

Esses autores propuseram o envolvimento das espécies Cu(IV)=O e Cu(III)-OH na reação catalítica, sendo esta última a responsável pela ativação do NHPI, que consequentemente é responsável pela oxidação em si do CHB [121].

Como observado na Figura 45, os sólidos contendo CuPc estudados no presente trabalho apresentaram atividade catalítica inferior aos demais sólidos avaliados (sólidos contendo FePc e MnP). Esses resultados sugerem que a imobilização dessa CuPc no ZnO, diferentemente da imobilização de FePc ou mesmo MnP e sua interação com o peróxido de hidrogênio não parece resultar em uma espécie catalítica ativa como proposto pelos autores citados.

Analisando os dois diferentes suportes empregados para a imobilização dos complexos, observa-se que os sólidos FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano apresentaram resultados catalíticos diferentes (Figura 46). Esses resultados sugerem que no sólido FePc_ZnOnano, que apresentou melhor resultado catalítico para rendimento do cicloexano nos produtos álcool+cetona, um melhor acesso do substrato aos sítios ativos de FePc pode estar ocorrendo.

As imagens de MET obtidas para o sólido FePc_ZnOc (Figuras 24A e 24B) indicaram a presença de pontos sugerindo a formação de aglomerados de FePc no sólido catalítico [79]. Tais aglomerados podem dificultar o acesso do substrato ao sítio ativo da FePc, como o discutido por Sorokin [31], ou mesmo a formação da espécie ativa na catálise por meio da interação do complexo e o H₂O₂. Tais dificuldades poderiam resultar em menores valores de rendimento do substrato aos produtos, como observado para esse sólido em comparação com o sólido FePc_ZnOnano, onde esses aglomerado não são evidentes (Figuras 24C e 24D).

Para os sólidos CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano, foram detectadas aglomerações de CuPc (Figuras 25). Essa poderia ser também uma das causas da baixa rendimento catalítica observada de forma geral para esse complexo imobilizado.

No caso do complexo de MnP, não se observou nas imagens de MET (Figura 26) qualquer evidência da formação de aglomerados que pudessem levar a dificuldades no acesso dos reagentes ao complexo. No caso desse complexo, diferentemente do complexo de FePc, o sólido MnP_ZnOc apresenta maior atividade fotocatalítica se comparado ao sólido MnP_ZnOnano.

Apesar dessa diferença, nesse trabalho não foram encontrados resultados que justificassem tal comportamento. Assim, supõem-se que outros fatores podem estar fazendo com que a atividade catalítica desses sólidos seja diferente.

Sorokin [31], discutiu que o modo de coordenação do macrociclo ao sólido suporte pode interferir diretamente na sua atividade catalítica. Embora não se tenham evidências da forma com que o complexo MnP está imobilizado nos sólidos suportes ZnOc e ZnOnano, a coordenação axial de átomos de oxigênio do suporte ao íon manganês (III) ou (II) possa ser possível. Essa coordenação pode ser afetada pela morfologia do suporte, levando a diferentes resultados catalíticos. Os resultados da Figura 43, sugerem que, se de fato isso está ocorrendo, o modo de coordenação do MnP ao ZnOc favoreça mais o acesso do substrato ao sítio catalítico se comparado com o sólido MnP_ZnOnano.

Os resultados apresentados na Figura 46 também sugerem que, por se tratar de reações assistidas por irradiação na faixa do ultravioleta e visível (lâmpada halógena), a atividade dos sólidos nos quais o ZnO está presente pode ter sido favorecida uma vez que tal semicondutor, quando irradiado com radiação UV, pode proporcionar o aparecimento de espécie doadoras de oxigênio, como o descrito por El-Shazly et al. [60] e Zyoud et al. [11] e já apresentado nas Equações 6 a 16. Supõem-se então que essa maior quantidade de espécies doadoras de oxigênio poderia promover uma melhora na atividade catalítica das MPc e MP.

Além de ser avaliada a eficiência catalítica dos sólidos investigados na reação de oxidação do cicloexano por peróxido de hidrogênio assistida por luz,

aos produtos majoritários álcool e cetona, os resultados apresentados na Figura 43 permitem também avaliar a seletividade das reações para a formação de álcool (cicloexanol) ou cetona (cicloexanona).

A seletividade para a produção do produto álcool (C-ol) ou cetona (C-ona) foi calculada por meio das Equações 29 e 30 respectivamente [118]:

$$Seletividade_{C-ol} (\%) = \left(\frac{Con_{C-ol}}{Con_{C-ol} + Con_{C-ona}} \right) * 100 \quad \text{(Equação 29)}$$

$$Seletividade_{C-ona} (\%) = \left(\frac{Con_{C-ona}}{Con_{C-ol} + Con_{C-ona}} \right) * 100 \quad \text{(Equação 30)}$$

Onde **Con_{C-ol}** é o valor de porcentagem de rendimento da reação para o produto cicloexanol e **Con_{C-ona}** para o produto cicloexanona (Figura 45).

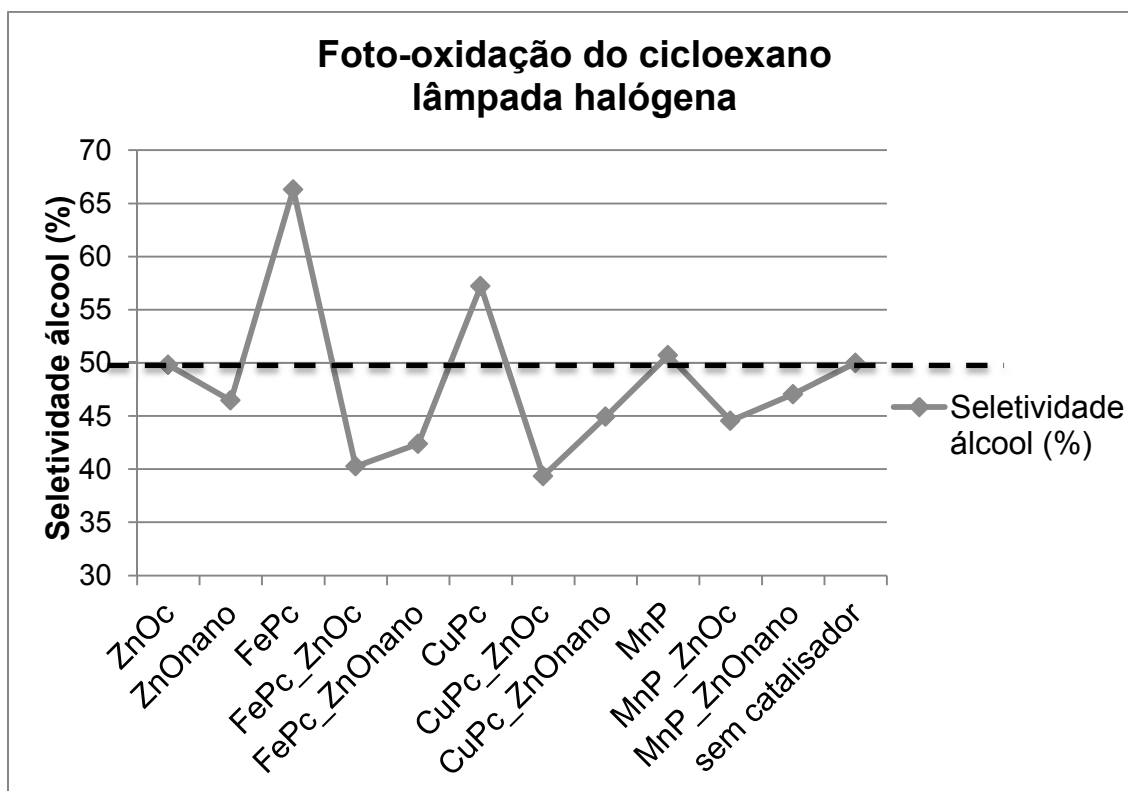


Figura 50: Gráfico para seletividade para a formação de álcool (cicloexanol) referente aos dados obtidos na Figura 46 e calculados pela Equação 29, segundo as condições experimentais dadas na Tabela 5.

Como se observou na Figura 46, em geral, maior porcentagem de rendimento foi obtida para o produto álcool. Sendo assim, para melhor analisar a tendência dos resultados de seletividade o gráfico da Figura 50 apresenta os resultados para o produto álcool obtido para todos os sólidos avaliados.

Pela Equação 29, é possível verificar que uma seletividade de 50% (indicada pela linha preta tracejada na Figura 50) indica que foram formadas iguais quantidades de cicloexanol e cicloexanona, ou seja, não existe qualquer formação preferencial de produto na reação catalítica.

Em geral, o envolvimento de espécie catalítica de alta valência similar a metaloxo aqui discutida, principalmente com complexos macrocíclicos, leva preferencialmente ao produto álcool independente do oxidante utilizado na reação [102,105-113,115,116]. Esse comportamento é sugerido na Figura 47 para o uso dos complexos metaloporfirínicos não imobilizados como catalisadores da reação de oxidação de cicloexano.

A Figura 50 mostra essa tendência, observa-se que os máximos de seletividade para o álcool são encontrados justamente nos complexos não imobilizados.

Porém, quando são analisadas as seletividades obtidas para os sólidos resultantes da imobilização dos complexos nos suportes de ZnO o mesmo não se observa e, em geral, a produção de cetona passa a ser relevante.

Machado et al. [122] reportaram a imobilização de ferro(III) porfirinas aniônicas no composto lamelar hidroxicloreto de zinco (ZHC). Nesse trabalho, os autores reportam uma não usual seletividade para a cicloexanona, diferentemente do que foi observado na catálise homogênea empregando a FeP (que apresenta seletividade para o álcool). Os autores sugerem que a ferro(III) porfirina provavelmente interaja com a superfície das camadas de ZHC, o que poderia gerar um aumento do caráter rômbo das metaloporfirina, modificando assim seu mecanismo de reação catalítica levando a formação preferencial de cetona [122].

Além disso, Huang et al., observaram predominância de cetona quando uma FeP imobilizada em ZnO [55] é utilizada como catalisador na oxidação de cicloexano por oxigênio molecular.

A produção de grande quantidade de cetona em detrimento da produção de álcool pode ainda estar associada a mecanismos radiculares

desencadeados pela ação do semicondutor ZnO contendo a espécie cromófora e excitados pela luz. Ou seja, a interação suporte-complexo-irradiação proporcionam rotas catalíticas diferenciadas.

Recentemente, Mantovani et al. [62], reportaram a utilização de MnP e FeP imobilizadas em hidrozincita (um hidróxido duplo lamelar de zinco e alumínio) contendo anatase, como catalisador da reação de oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno assistida por luz halógena. Esses autores observaram intensa produção de cetona decorrente da fotoativação do sólido, mesmo que grande rendimento de álcool também tenha sido obtido. Na ausência de luz, a seletividade da reação é amplamente deslocada para o produto álcool, assim como na catálise homogênea empregando os complexos. Esses resultados levaram os autores a concluir que a produção de cetona poderia ser atribuída a processos envolvendo espécies radicalares geradas pela fotoexcitação do suporte do catalisador.

De forma similar, os resultados apresentados na Figura 50 sugerem que a maior produção de cetona observada para os sólidos catalíticos envolvendo os suportes de ZnO pode estar relacionada ao envolvimento de espécies radicalares decorrentes da fotoexcitação dos sólidos aqui estudados. No entanto, experimentos conclusivos nessa direção devem ser feitos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Óxido de zinco em morfologia de nanobastões (ZnOnano) foi sintetizado a partir de metodologia solvotérmica, sendo obtido um sólido com partículas de comprimento na escala de micrômetros e diâmetro em dimensões nanométricas. A morfologia do sólido foi confirmada por análises de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET).

O sólido ZnOnano se mostrou eficiente para ser utilizado como *template* para a síntese de nanotubos de sílica preparada pelo processo sol-gel hidrolítico (NTS). Após a formação da sílica, o *template* pode ser eficientemente removido pelo tratamento do sólido NTS com solução aquosa de HCl. As análises de difratometria de raios X de pó (DRX) confirmaram a formação do sólido ZnOnano, do sólido NTS bem como a retirada eficiente do *template* de ZnOnano. O processo de obtenção de NTS a partir de ZnOnano também foi confirmado pelas imagens de MEV e MET. Além disso, observou-se que o diâmetro interno dos NTS está diretamente relacionado as dimensões dos bastões do *template* de ZnOnano.

Os complexos ferro(III)octacarboxiftalocianina (FePc), cobre(II) octacarboxiftalocianina (CuPc) e [5,10,15,20-tetrakis-(4-metilpiridilporfirina) manganês(III)] (MnP) foram imobilizados no sólido de ZnO preparado (ZnOnano), no ZnO comercial (ZnOc) bem como nos sólidos baseados em sílica (NTS, sílica comercial e sílica comercial previamente funcionalizada pela reação com o silano 3-APTS).

Avaliando o sólido resultante da imobilização do complexo FePc em suportes de sílica por meio da MET observou-se o aparecimento de pontos sugerindo a formação de possíveis aglomerados de FePc quando se utilizado uma maior concentração de complexo. A formação de aglomerados de complexos de metaloftalocianinas é um fenômeno esperado para esse ligante visto sua grande tendência a interações π - π . Pode-se observar que tanto a morfologia nanotubular quanto a presença de grupos funcionalizantes permitiram que a imobilização do FePc ocorresse nessa classe de suporte.

Quando os complexos FePc e CuPc foram imobilizados em ZnOc e ZnOnano, valores de *loading* na faixa de 1×10^{-5} a 2×10^{-5} mol g⁻¹ foram obtidos.

Os sólidos foram caracterizados por MET, sendo também observada a formação de possíveis aglomerados dos complexos nos sólidos FePc_ZnOc,

CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano. Somente para o sólido FePc_ZnOnano não foram observadas nas imagens de MET evidências de formação de aglomerados. O resultado das caracterizações dos sólidos resultantes da imobilização de metaloftalocianinas nos suportes ZnOnano e ZnOc levaram a concluir que não apenas a morfologia do suporte influencia no modo de imobilização das metaloftalocianinas no óxido de zinco, mas também o íon metálico central do próprio complexo.

Quando o complexo de manganêsporirina (MnP) foi imobilizado em ZnOc e ZnOnano, valores de *loadings* na faixa de 9×10^{-6} a 1×10^{-5} mol g⁻¹ foram observados. As imagens de MET mostram não mostram evidências de formação de aglomerados, o que já era esperado, uma vez que por possuir uma estrutura de ressonância menor, as metaloporfirinas não apresentam tendências para a formação de aglomerados tão grande quanto as metaloftalocianinas por conta da interação π - π .

Os *gaps* ópticos para cada um dos sólidos contendo ZnO (ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) foram determinados por análise de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS) de sólido no modo reflectância. Foram observados valores semelhantes em torno de 3,2 eV, independente da morfologia ou do complexo imobilizado no suporte.

A análise de EPR dos sólidos FePc, FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano indicaram a presença de espécies de Fe(III) spin alto em simetria rômica. No entanto, a presença de espécies de Fe(II) não pode ser descartada por essa técnica. Por outro lado, a análise dos sólidos MnP_ZnOnano e MnP_ZnOc indicaram que majoritariamente as espécie de Mn(III) esta presente. No entanto as análises de UVVIS de sólido no modo reflectância mostraram evidências da presença de Mn(II)porfirina por meio da detecção da banda Soret típica a 413 nm, o que sugere uma possível redução parcial das espécies de Mn(III) a Mn(II) quando esse complexo é imobilizado no ZnO.

Os complexos, os suportes e os sólidos resultantes da imobilização dos complexos nos diferentes suportes foram investigados como catalisadores na reação de degradação oxidativa do corante verde brilhante (VB) na presença de oxigênio molecular e na oxidação de cicloexano por peróxido de hidrogênio. As reações catalíticas foram realizadas no escuro e também

assistidas por luz. Nessa situação foram empregadas duas fontes luminosas, lâmpada halógena e LED.

Os sólidos sílica comercial e sílica funcionalizada apresentaram atividade catalítica para a degradação oxidativa do corante VB em reações realizadas na presença de luz. Porém, o sólido de FePc imobilizada em sílica funcionalizada (FePc_sf) não apresentou atividade catalítica em nenhuma condições de iluminação avaliada. Esses resultados sugerem que os grupamentos silanóis da sílica apresentam alguma atividade catalítica, porém apenas na presença de radiação na região do ultravioleta e visível (radiação proveniente de lâmpada halógena), ao passo que os grupamentos NH_2 poderiam apresentar atividade tanto na presença quanto na ausência de radiação luminosa. Além disso, os resultados levaram a concluir que o envolvimento do grupamentos silanóis da sílica tanto quanto os grupamentos NH_2 do grupo funcionalizante ao serem envolvidos no processo de imobilização da FePc no suporte poderia impedir que tais grupamentos fossem utilizados na catálise.

A atividade catalítica do sólido CuPc não pode ser avaliada no processo de degradação oxidativa do corante VB visto ser esse composto solúvel no meio de reação e inviabilizar o acompanhamento da reação pela técnica de UVVIS visto o complexo apresentar bandas coincidentes com a banda monitorada do corante.

Apesar de o sólido MnP também se mostrar solúvel no meio de reação, a quantificação da degradação do corante foi possível uma vez que a banda Soret do complexo não coincide com a do corante. Esse complexo apresentou pequena atividade catalítica (8% de oxidação do corante) quando utilizado em reação assistida por lâmpada halógena.

O complexo FePc, insolúvel no meio de reação, foi utilizado como catalisador de fase heterogêneo para a degradação do corante. Esse complexo apresentou uma atividade catalítica elevada, tanto na presença quanto na ausência de radiação luminosa. Tal resultado catalítico sugere o envolvimento de espécies de ferro de alta valência (Fe(IV)=O) como espécie ativa na reação que poderia ser formada pela interação de oxigênio e Fe(II)Pc .

Os sólidos contendo ZnO, independente da morfologia (ZnOc, ZnOnano, FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano,

MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) apresentaram valores altos de porcentagem de oxidação fotocatalítica (acima de 95% de oxidação do corante VB) na presença de radiação halógena. Esses resultados não mostraram qualquer aparente dependência da morfologia do suporte ou do tipo de complexo imobilizado. Esses resultados podem ser avaliados à luz dos valores de *gaps* ópticos dos sólidos, uma vez que o valor de *gap* para todos os sólidos estudados foram semelhantes e na faixa de 3,2 eV, faixa correspondente à 385 nm (ultravioleta próximo), região abrangida pela radiação da lâmpada halógena. Assim, como todos esses sólidos apresentam propriedades espectrais semelhantes na região de 385 nm, é justificável que esses apresentem atividades fotocatalíticas semelhantes na presença de radiação ultravioleta e visível (lâmpada halógena).

Em contrapartida, esses mesmos sólidos na presença de radiação visível (lâmpada LED) apresentam atividades fotocatalíticas distintas e é notável que os sólidos contendo MnP imobilizados (MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano) apresentam as maiores atividades fotocatalíticas. Esse fato pode ser justificado pela observação da banda mais intensa (banda Soret) dos sólidos de MnP, na região de 413 nm, a qual está inserida na faixa de emissão máxima da lâmpada LED (entre 400 e 450 nm).

Os sólidos contendo CuPc (CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano) apresentam uma banda em 475 nm e outra banda de maior intensidade em 639 nm, se tratando assim de bandas ainda dentro da emissão da lâmpada LED (toda região do visível), porém fora da região de emissão máxima proporcionada pela lâmpada (entre 400 e 450 nm). Esse fato pode justificar a baixa atividade catalítica apresentada pelos sólidos contendo esse complexo.

Os sólidos contendo o complexo FePc (FePc_ZnOc e FePc_ZnOnano) apresentam bandas na região do visível em 532 nm e 688 nm, as mais distantes da região de emissão máxima da lâmpada LED, podendo ser esse fato uma justificativa plausível para os resultados fotocatalíticos inferiores apresentados pelos sólidos contendo esse complexo.

Na ausência de luz é observado um comportamento inverso em comparação com a presença de lâmpada LED, no qual os sólidos contendo FePc imobilizadas apresentam maior atividade catalítica e as os sólidos contendo MnP apresentam atividade catalítica menor. Além disso, é observado uma alta atividade catalítica dos sólidos ZnOc e ZnOnano não contendo

complexos imobilizados. Desse modo, supõe-se que o ancoramento de espécies cromóforas em óxidos de zinco para a degradação oxidativa do corante parece minimizar a atividade catalítica do sólido resultante, na ausência de luz.

Ao se avaliar a presença de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) nas reações de degradação oxidativa do corante VB empregando os diferentes sólidos como (foto)catalisadores, foi possível observar que as espécies ativas variam tanto com o sólido catalítico utilizado quanto com o tipo de radiação empregada durante a reação. Pode-se avaliar que, na presença de radiação halógena, para a maioria dos sólidos, ambas as espécies radicalares avaliadas se mostraram de pequena ou nenhuma relevância para o processo fotocatalítico.

Para alguns sólidos observou-se um aumento da atividade catalítica quando foi utilizado o sequestrante 1,4 – benzoquinona (BQ), que se trata do sequestrante de radicais superóxido, principalmente na presença de radiação de lâmpada LED. Os resultados sugerem que tal aumento da atividade catalítica possa ser originada de uma interação sólido catalítico-BQ, levando a uma melhora na atividade desses sólidos.

Na avaliação do comportamento cinético dos sólidos FePc, ZnOc e FePc_ZnOc, é possível observar novamente que a atividade catalítica do complexo FePc independe da presença de radiação, o que leva a suposição do envolvimento de espécies de Fe(II) que provavelmente devem estar presentes nos sólidos de FePc e FePc imobilizado nos suportes. Tal espécie de Fe(II) é capaz de interagir com o oxigênio do ar, gerando a espécie ativa de ferro de alta valência. Para os sólidos ZnOc e FePc_ZnOc, é possível observar que a presença da radiação aumenta significativamente a atividade catalítica, e ainda é possível verificar a melhora na atividade catalítica do complexo FePc ao ser imobilizado no óxido de zinco, indicando que novas rotas catalíticas podem ser obtidas por meio da interação complexo-suporte-radiação.

Quando utilizados na reação de oxidação do cicloexano assistida por radiação ultravioleta e visível (proveniente de lâmpada halógena), é possível observado que os sólidos de óxido de zinco não contendo complexos imobilizados (ZnOc e ZnOnano) e os complexos (FePc, CuPc e MnP) apresentaram atividades fotocatalíticas inferiores a 2% de rendimento do

cicloexano em cicloexanol e cicloexanona. Porém, se observa uma esperada seletividade para a formação de cicloexanol, principalmente para os complexos FePc e CuPc.

Para os sólidos contendo complexos imobilizados em óxido de zinco (FePc_ZnOc, FePc_ZnOnano, CuPc_ZnOc, CuPc_ZnOnano, MnP_ZnOc e MnP_ZnOnano), foi observado valores de porcentagem de rendimento elevados, atingindo em alguns casos 15% de rendimento. Para esses sólidos foi possível observar que não apenas o tipo de complexo imobilizado, mas também a morfologia do suporte interferiram nos resultados fotocatalíticos obtidos.

Avaliando os resultados de atividades fotocatalíticas com os resultados obtidos nas imagens de MET, é possível fazer uma correlação entre o resultado catalítico e a imobilização dos sólidos nos suportes. Os sólidos que apresentaram evidências de possíveis formações de aglomerados de complexos na sua superfície apresentaram os menores valores de atividades fotocatalíticas de rendimento de cicloexano a álcool e cetona (FePc_ZnOc, CuPc_ZnOc e CuPc_ZnOnano). A presença de aglomerados de complexos parece dificultar o acesso do substrato ao sítio ativo do complexo, minimizando seu potencial desempenho catalítico.

Além disso, pode-se observar uma não usual seletividade desses sólidos para a formação de cicloexanona, sugerindo que a interação complexo-suporte-luz não apenas melhora consideravelmente a atividade catalítica dos sólidos, mas também proporciona mecanismos de reação que favoreçam a formação da cetona.

Como conclusão final desse trabalho, pode-se observar que complexos de metaloftalocianinas e metaloporfirinas imobilizados em óxidos semicondutores demonstraram ser sólidos promissores para serem utilizados como (foto)catalisadores em reações de oxidação, seja em processos oxidativos avançados (POA), para a degradação oxidativa de corantes provenientes de efluentes industriais, quanto para a oxidação de substratos orgânicos, visando a produção de compostos amplamente utilizados na indústria. Observou-se que a interação complexo-suporte-luz proporciona atividades (foto)catalíticas diferenciadas, indicando que diferentes mecanismos de reação podem ser obtidos por essa interação, e que a atividade desses

sólidos está atrelada ao **i)** modo de imobilização do complexo no suporte, **ii)** morfologia do suporte, **iii)** tipo do complexo **iv)** íons metálico presente no complexo e **v)** tipo de radiação incidente.

REFERÊNCIAS

- [1] G.M. Ucoski, G.S. Machado, G.D.F. Silva, F.S. Nunes, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 123.
- [2] F. Kazemi, Z. Mohamadnia, B. Kaboudin, Z. Karimi, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 1.
- [3] B.K. Nandi, S. Patel, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S2961.
- [4] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, et al., *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 431.
- [5] S. Sood, A. Umar, S. Kumar Mehta, A.S.K. Sinha, S. Kumar Kansal, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3533.
- [6] C.G. Kumar, P. Mongolla, J. Joseph, V.U.M. Sarma, *Process Biochem.* 47 (2012) 1388.
- [7] S. Kaur, S. Sharma, A. Umar, S. Singh, S.K. Mehta, S.K. Kansal, *Superlattices Microstruct.* 103 (2016) 365.
- [8] C.C. Chen, C.S. Lu, H.J. Fan, W.H. Chung, J.L. Jan, H. De Lin, W. Y. Lin, *Desalination.* 219 (2008) 89.
- [9] N. Shanmugam, T. Sathya, G. Viruthagiri, C. Kalyanasundaram, R. Gobi, S. Ragupathy, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 283.
- [10] V.L. Gole, P.R. Gogate, *Sep. Purif. Technol.* 133 (2014) 212.
- [11] A. Zyoud, M. Dwikat, S. Al-Shakhshir, S. Ateeq, J. Shteiwi, A. Zu'Bi, M. H. S. Helal, G. Campet, D. Park, H. Kwon, T. W. Kim, M. Kharoof, R. Shawahna, H. S. Hilal, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 328 (2016) 207.
- [12] Y. Mahmiani, A.M. Sevim, A. Gül, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 321 (2016) 24.
- [13] E. Vargas, R. Vargas, O. Núñez, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 8.
- [14] R. Vinu, G. Madras, *J. Indian Inst. Sci.* 90 (2010) 189.
- [15] H.Y. Shu, M.C. Chang, *J. Hazard. Mater.* 125 (2005) 96.
- [16] M.E. Osugi, G.A. Umbuzeiro, M.A. Anderson, M.V.B. Zanoni, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5261.
- [17] Y. Bai, T. Chen, P. Wang, L. Wang, L. Ye, X. Shi, W. Bai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 406.
- [18] N. Chekir, D. Tassalit, O. Benhabiles, N. Kasbadji Merzouk, M. Ghenna, A. Abdessemed, R. Issaadi, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 8948
- [19] K.P. Priyanka, S. Sankararaman, K.M. Balakrishna, T. Varghese, *J. Alloys Compd.* 720 (2017) 541.

- [20] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. Dusek, V. Eigner, M. Kucerakova, *Polyhedron*. 122 (2017) 247.
- [21] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 145.
- [22] A. Banazadeh, H. Salimi, M. Khaleghi, S. Shafiei-Haghighi, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2015) 2178.
- [23] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 57.
- [24] M. Vallejo, M.F.S. Román, I. Ortiz, A. Irabien, *Chemosphere*. 118 (2015) 44.
- [25] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 582.
- [26] L. Andronic, A. Enesca, C. Vladuta, A. Duta, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 64.
- [27] C. Albay, M. Koç, İ. Altın, R. Bayrak, İ. Değirmencioğlu, M. Sökmen, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 324 (2016) 117.
- [28] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, M. Renata, A. Silva, *Quim. Nova*. 30 (2007) 400.
- [29] J. Mack, N. Kobayashi, *Chem. Rev.* 111 (2011) 281.
- [30] F. Dumoulin, M. Durmuş, V. Ahsen, T. Nyokong, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2792.
- [31] A.B. Sorokin, *Chem. Rev.* 113 (2013) 8152.
- [32] N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* 227 (2002) 129.
- [33] M.A. Schiavon, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, M.D.D. Assis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 174 (2001) 213.
- [34] S. Shanmugathan, C. Edwards, R.W. Boyle, *Tetrahedron*. 56 (2000) 1025.
- [35] G.R. Friedermann, M. Halma, K.A.D. F. Castro, F.L. Benedito, F.G. Doro, S.M. Drechsel, A. S. Mangrich, M. D. Assis, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 308 (2006) 172.
- [36] C. Bucher, C.H. Devillers, J.C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 21.
- [37] F. Lungwitz, C. Mende, M. Fronk, F. Haidu, H. Lang, G. Salvan, D. R. T. Zahn, *Thin Solid Films*. 571 (2014) 377.
- [38] M. Ptaszek, Z. Yao, D. Savithri, P.D. Boyle, J.S. Lindsey, *Tetrahedron*. 63 (2007) 12629.
- [39] S. Santra, D. Kumaresan, N. Agarwal, M. Ravikanth, *Tetrahedron*. 59

(2003) 2353.

- [40] F. Odobel, J. Fortage, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 437.
- [41] P. Even, B. Boitrel, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 519.
- [42] J.M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* 70 (2015) 259.
- [43] K.A. D. F. Castro, S. Nakagaki, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.
- [44] N. Kobayashi, T. Fukuda, *Recent progress in phthalocyanine chemistry: Synthesis and characterization*, Elsevier B.V., 2006.
- [45] A.R. Antonangelo, C. Grazia Bezzu, S.S. Mughal, T. Malewschik, N.B. McKeown, S. Nakagaki, *Catal. Commun.* 99 (2017) 100.
- [46] G.S. Machado, G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [47] S. Tang, J. She, Z. Fu, S. Zhang, Z. Tang, C. Zhang, Y. Liu, D. Yin, J. Li, *Appl. Catal. B Environ.* 214 (2017) 89.
- [48] V.H.A. Pinto, J.S. Rebouças, G.M. Ucoski, E.H. de Faria, B.F. Ferreira, R.A. Silva San Gil, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 9.
- [49] A.P. Unnarkat, T. Sridhar, H. Wang, S.M. Mahajani, A.K. Suresh, *Catal. Today.* (2017) 0.
- [50] G. Huang, Y. Liu, J.L. Cai, X.F. Chen, S.K. Zhao, Y.A. Guo, S. J. Wei, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* 402 (2017) 436.
- [51] L. Chen, Z. Bai, *Chem. Eng. Res. Des.* 119 (2017) 33.
- [52] P.M.A. Machado, L.M. Lube, M.D.E. Tiradentes, C. Fernandes, C.A. Gomes, A.M. Stumbo, R. A. S. San Gil, L. C. Visentin, D. R. Sanchez, V. L. A. Frescura, J. S. A. Silva, A. Horn Jr., *Appl. Catal. A Gen.* 507 (2015) 119.
- [53] M. Rezaei, A. Najafi Chermahini, H.A. Dabbagh, *Chem. Eng. J.* 314 (2017) 515.
- [54] C. Detoni, N.M.F. Carvalho, D.A.G. Aranda, B. Louis, O.A.C. Antunes, *Appl. Catal. A Gen.* 365 (2009) 281.
- [55] G. Huang, L.Q. Mo, J.L. Cai, X. Cao, Y. Peng, Y.A. Guo, S. J. Wei, *Appl. Catal. B Environ.* 162 (2015) 364.
- [56] S.M.G. Pires, M.M.Q. Simões, I.C.M.S. Santos, S.L.H. Rebelo, F.A.A. Paz, M.G.P.M.S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 80.
- [57] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, A.L. Marçal, K.J. Ciuffi, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67.

- [58] J. Mack, M.J. Stillman, N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 429.
- [59] C.M. Chapman, J.M. Pruneau, C.A. Laverack, A.S. Dutton, G.B. Jones, *Appl. Catal. A Gen.* 510 (2016) 204.
- [60] A.N. El-Shazly, M.M. Rashad, E.A. Abdel-Aal, I.A. Ibrahim, M.F. El-Shahat, A.E. Shalan, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3177.
- [61] G.K.B. Ferreira, S. Nakagaki, K.A.D. de F. Castro, G.S. Machado, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 378 (2013) 263.
- [62] K.M. Mantovani, J.F. Stival, F. Wypych, L. Bach, P.G. Peralta Zamora, M. Luiza Rocco, et al., S. Nakagaki 352 (2017) 442.
- [63] L. Ren, T.J. Simmons, F. Lu, O. Rahmi, S.P. Kotha, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 39.
- [64] J. Düring, S. Bernhardt, F. Gröhn, *Part. Part. Syst. Character.* 34 (2017) 1600421.
- [65] G.F.J. Müller, M. Stürzel, R. Mülhaupt, *Polymer (Guildf).* 55 (2014) 465.
- [66] X. Hou, F. Li, G. He, J. Zhang, *Ceram. Int.* 40 (2014) 5811.
- [67] Y. Wang, Y. Li, Z. Zhou, X. Zu, Y. Deng, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 5193.
- [68] R. Ruiz-Rosas, J.M. Rosas, I.G. Loscertales, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 15.
- [69] B. Cheng, E.T. Samulski, *Chem. Commun.* (2004) 986.
- [70] D.T. Mitchell, S.B. Lee, L. Trofin, N. Li, T.K. Nevanen, H. Söderlund, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11864.
- [71] C. Chen, B. Yu, P. Liu, J. Liu, L. Wang, *J. Ceram. Process. Res.* 12 (2011) 420.
- [72] H. Tsuiki, E. Masuda, T. Koyama, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, N. Minamide, Y. Komatsu, T. Yokozeki, *Polymer (Guildf).* 37 (1996) 3637.
- [73] R. Tsuchida, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 13 (1938) 471.
- [74] J.S. Souza, K. Krambrock, M.V.B. Pinheiro, R.A. Ando, S. Guha, W.A. Alves, *J. Mol. Catal. A Chem.* 394 (2014) 48.
- [75] L. Wang, Y. Zhang, N. Yin, Y. Lin, W. Gao, Q. Luo, H. Tan, H. B. Yang, C. Q. Ma, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 831.
- [76] G. Granados O., C.A. Páez M., F. Martínez O., E.A. Páez-Mozo, *Catal. Today.* 107–108 (2005) 589.
- [77] Z. Yang, Y. Shi, B. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017) 192.
- [78] E.J. Nassar, *Quim. Nova.* 25 (2002) 27.

- [79] A. Fashina, E. Antunes, T. Nyokong, J. Mol. Struct. 1068 (2014) 245.
- [80] L. Ju, Y. Wan, X. Wang, Q. Liang, Z. Li, S. Xu, Optik (Stuttg). 127 (2016) 4127.
- [81] A.N. Kursunlu, E. Guler, H. Dumrul, O. Kocyigit, I.H. Gubbuk, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 8798.
- [82] W. Vallejo, C. Diaz-Urbe, Á. Cantillo, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 299 (2015) 80.
- [83] L. Rus, S. Rada, V. Rednic, E. Culea, M. Rada, a. Bot, N. Aldea, T. Rusu, J. Non. Cryst. Solids. 402 (2014) 111.
- [84] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Colloid Interface Sci. 377 (2012) 379.
- [85] L. Jin, W. Chen, D. Chen, J. Serbian Chem. Soc. 77 (2012) 1223.
- [86] M. Micháľková Nečedová, A. Martinická, P. Magdolen, V. Novakova, P. Zahradník, Dye. Pigment. 141 (2017) 448.
- [87] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. 27 (1968) 225.
- [88] L.J. Boucher, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2725.
- [89] E. DeOliveira, C.R. Neri, A.O. Ribeiro, V.S. Garcia, L.L. Costa, A.O. Moura, A. G. S. Prado, O. A. Serra, Y. Iamamoto, J. Colloid Interface Sci. 323 (2008) 98.
- [90] B. Cabir, M. Yurderi, N. Caner, M.S. Agirtas, M. Zahmakiran, M. Kaya, Mater. Sci. Eng. B. 224 (2017) 9.
- [91] M. Shekofteh-Gohari, A. Habibi-Yangjeh, Solid State Sci. 48 (2015) 177.
- [92] K.S. Suslick, R.A. Watson, S.R. Wilson, Inorg. Chem. 30 (1991) 2311.
- [93] K.C.M. Westrup, K.M. Mantovani, R.M. da Silva Junior, F. Wypych, S. Nakagaki, Manuscript Em Prep. (2018).
- [94] Z. Feng, Y. Xie, F. Hao, P. Liu, H. Luo, J. Mol. Catal. A Chem. 410 (2015) 221.
- [95] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W.C. Oh, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 2170.
- [96] I.M.P. Silva, G. Byzynski, C. Ribeiro, E. Longo, J. Mol. Catal. A Chem. 417 (2016) 89.
- [97] Z. Han, X. Han, X. Zhao, J. Yu, H. Xu, J. Hazard. Mater. 320 (2016) 27.
- [98] J. Qin, X. Zhang, C. Yang, M. Cao, M. Ma, R. Liu, Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 196.
- [99] A. Maldotti, L. Andreotti, A. Molinari, G. Varani, G. Cerichelli, M. Chiarini, Green Chem. 3 (2001) 42.

- [100] N. Ito, T. Etoh, H. Hagiwara, M. Kato, *Synthesis* (Stuttg). (1997) 153.
- [101] Z. Li, C.G. Xia, X.M. Zhang, *J. Mol. Catal. A Chem.* 185 (2002) 47.
- [102] G.S. Machado, G.M. Ucoski, O.J. Lima, K.J. Ciuffi, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 460–461 (2013) 124.
- [103] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *ChemistrySelect.* 2 (2017) 3703.
- [104] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 254 (2002) 158.
- [105] S. Fukuzumi, N. Fujioka, H. Kotani, K. Ohkubo, Y.-M. Lee, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17127.
- [106] J.S. Woon, S.S. Mi, S.D.B. George, T. Ohta, R. Song, M.J. Kang, T. Tosha, T. Kitagawa, E. I. Solomonm, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1268.
- [107] N. Jin, J.T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 2923.
- [108] J.A. Smegal, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3515.
- [109] S.E.J. Bell, R.R. Cooke, P. Inchley, D.R. Leanord, J.R.L. Smith, A. Robbins, *J. Teh Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 0 (1991) 549.
- [110] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [111] J.T. Groves, J. Lee, S.S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6269.
- [112] J.A. Smegal, C.L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2920.
- [113] J.T. Groves, D. V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2177.
- [114] K.A.D.F. Castro, F.H.C. de Lima, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, F.A.A. Paz, R.F. Mendes, S. Nakagaki, J. A. S. Cavaleiro, *Inorganica Chim. Acta.* 455 (2017) 575.
- [115] F.S. Vinhado, M.E.F. Gandini, Y. Iamamoto, A.M.G. Silva, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, A. C. Tomé, S. L. H. Rebelo, A. M. V. M. Pereira, J. A. S. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* 239 (2005) 138.
- [116] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 252 (2006) 23.
- [117] A.T. Papacídero, L.A. Rocha, B.L. Caetano, E. Molina, H.C. Sacco, E.J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K. J. Ciuffi, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 275 (2006) 27.
- [118] M.G. de Araujo Tôrres, V.S. da Silva, Y.M. Idemori, G. DeFreitas-Silva, *Arab. J. Chem.* (2017).
- [119] G. Huang, S.Y. Liu, Y.A. Guo, A.P. Wang, J. Luo, C.C. Cai, *Appl. Catal. A Gen.* 358 (2009) 173.

- [120] E. Armengol, A. Corma, V. Forne, H. Garc , J. Primo, *Appl. Catal. A Gen.* 181 (1999) 305.
- [121] Z. Tan, J. Zhu, W. Yang, *Catal. Commun.* 94 (2017) 60.
- [122] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 94.
- [123] <http://directlight.com.br/perfil/sobre-led/> <acesso em 20/02/2018>

APÊNDICE 1: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

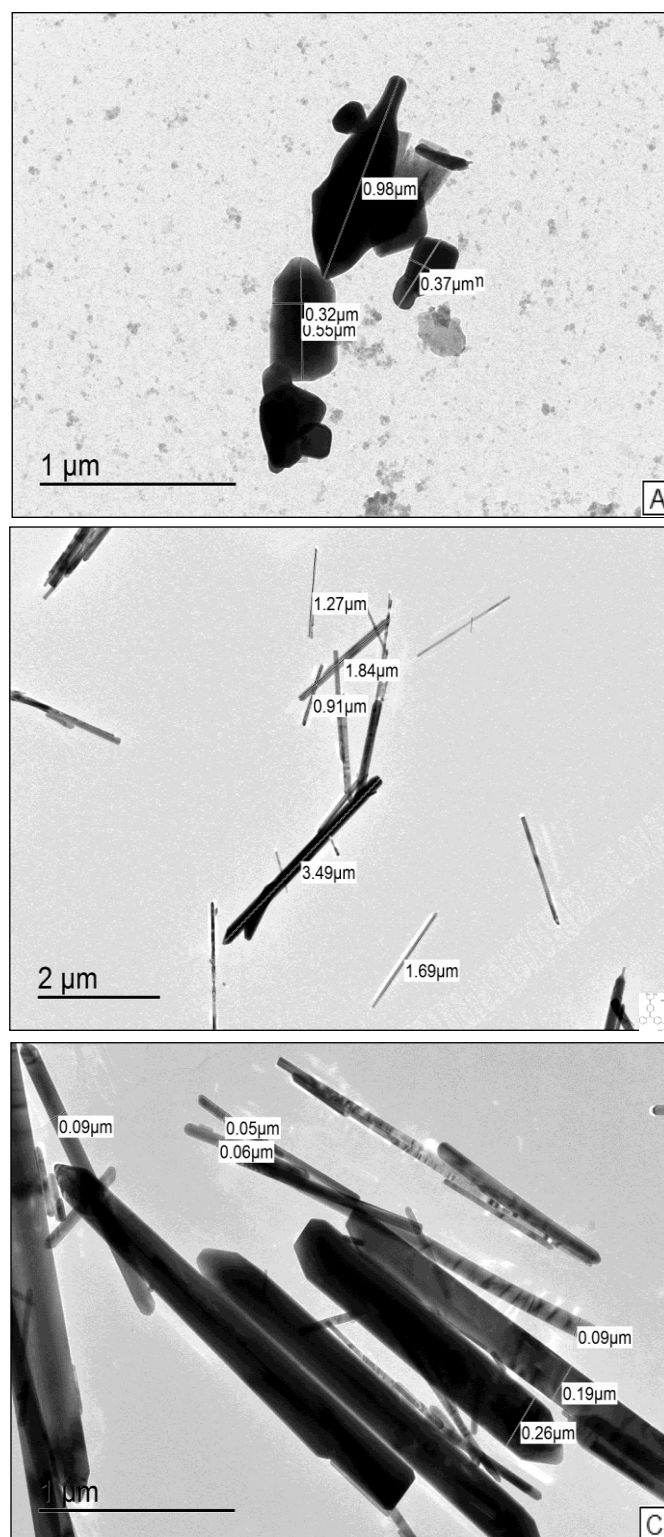


Figura Ap1: Imagens de MET dos sólidos A) ZnOc com medidas de comprimento e largura (escala 1 μm), B) ZnOnano com medidas de comprimento (escala 2 μm) e C) ZnOnano com medidas de largura (escala 1 μm).

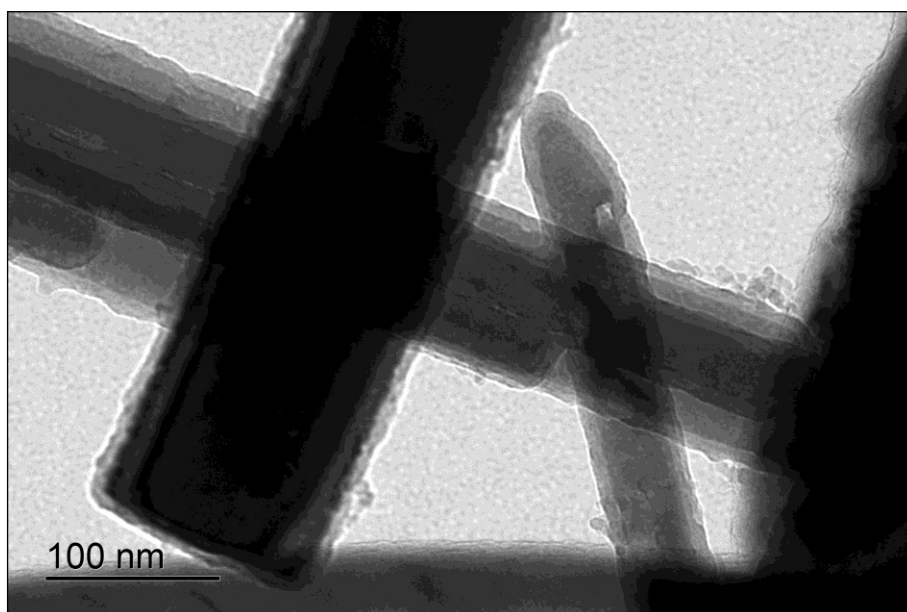


Figura Ap2: Imagem de MET do sólido ZnO@SiO₂ em escala 100 nm.

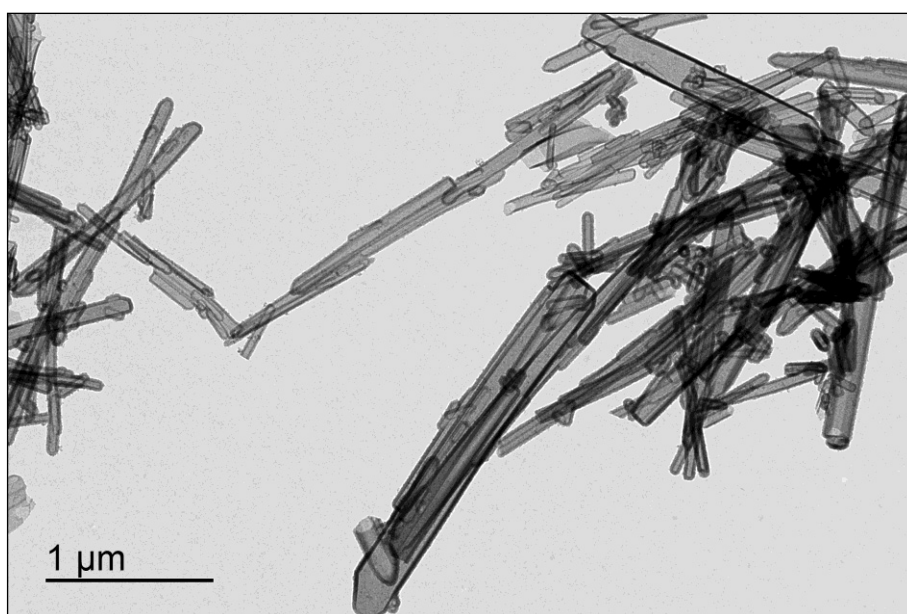


Figura Ap3: Imagem de MET do sólido NTS em escala 1 μm.

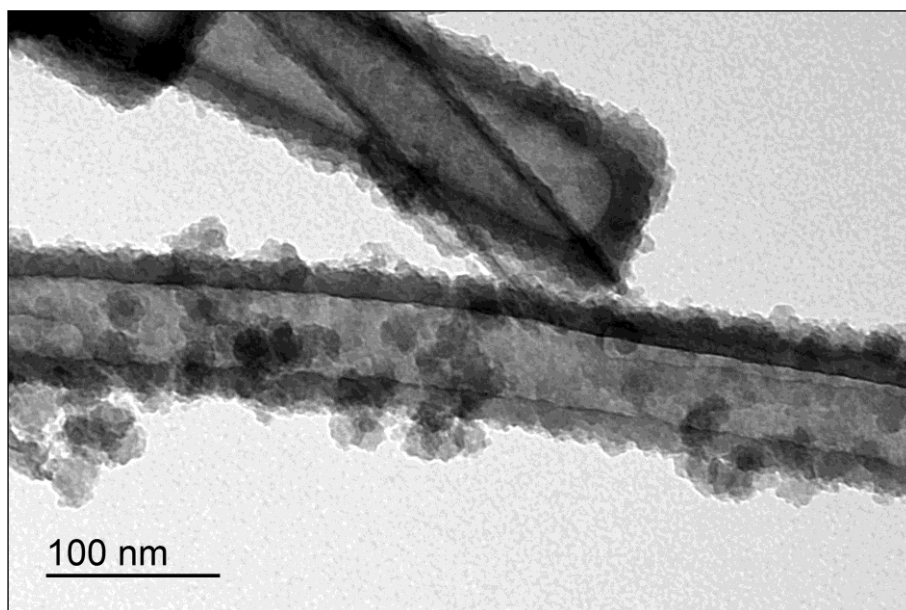


Figura Ap4: Imagem de MET do sólido FePc_NTS em escala 100 nm.

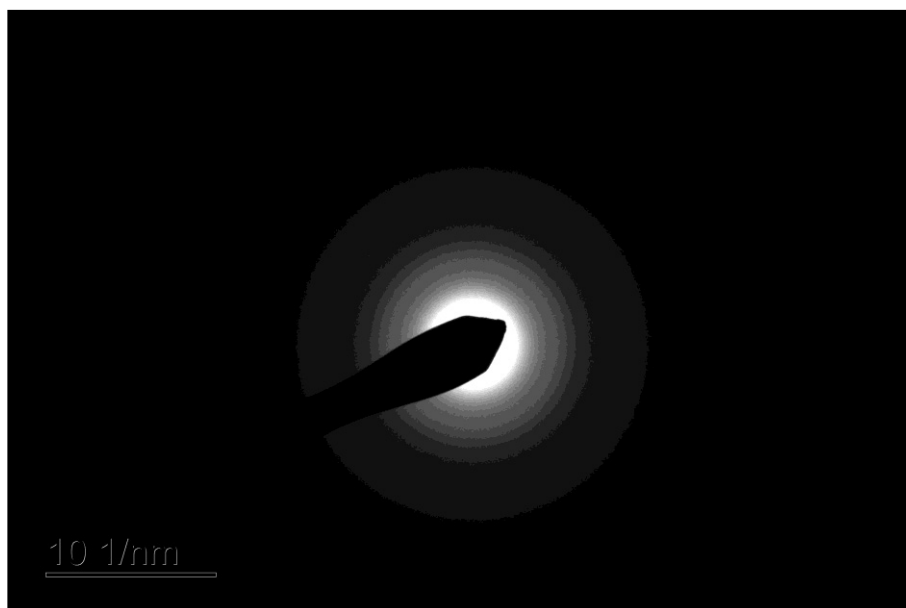


Figura Ap5: Imagem de difração de elétrons obtida a partir da imagem de MET do sólido FePc_sf (Figura 21B), apresentando um perfil de difração característico de materiais amorfos.

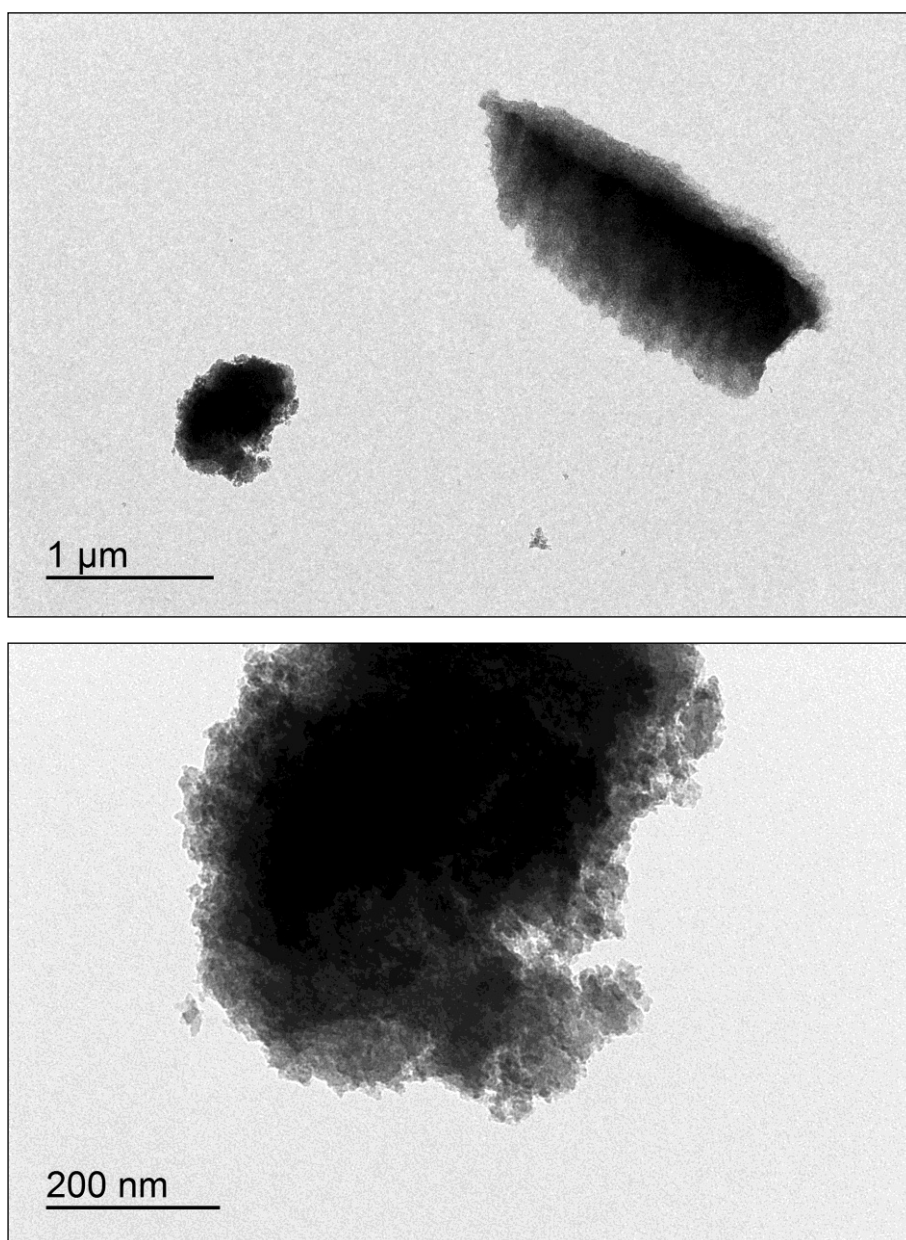
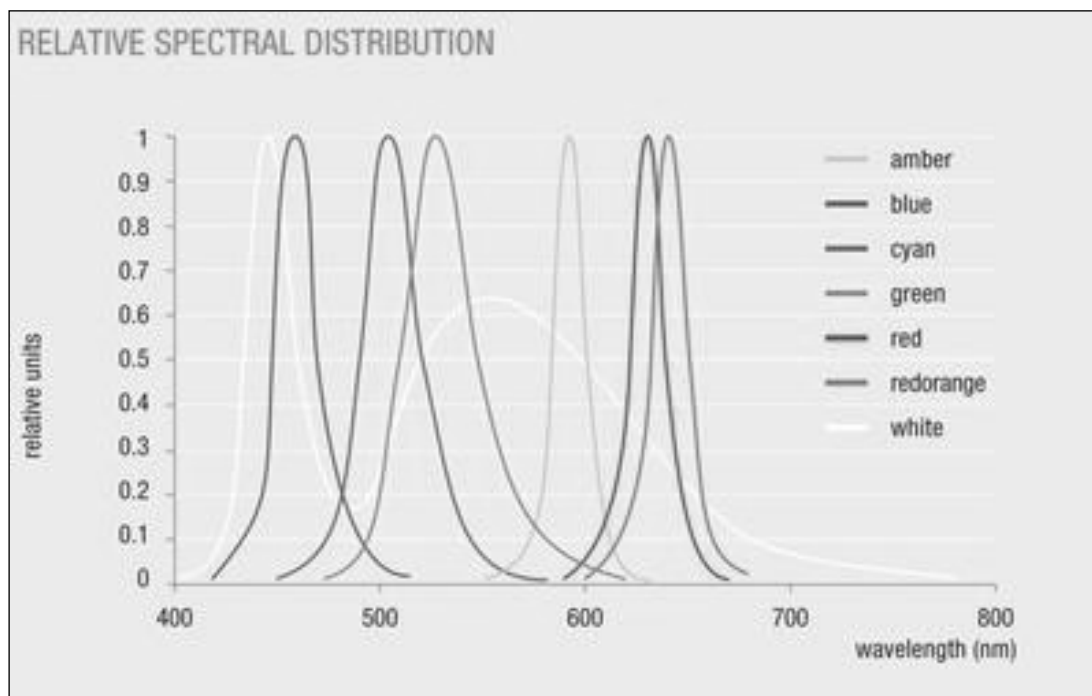


Figura Ap6: Imagem de MET do sólido sílica funcionalizada em escala A) 1 μm e B) 200 nm.

ANEXOS

ANEXO 1: ESPECTRO DE EMISSÃO DA LÂMPADA LED



A lâmpada utilizada nesse trabalho foi a LED branca, com máximo de emissão entre 400 e 450 nm [123].

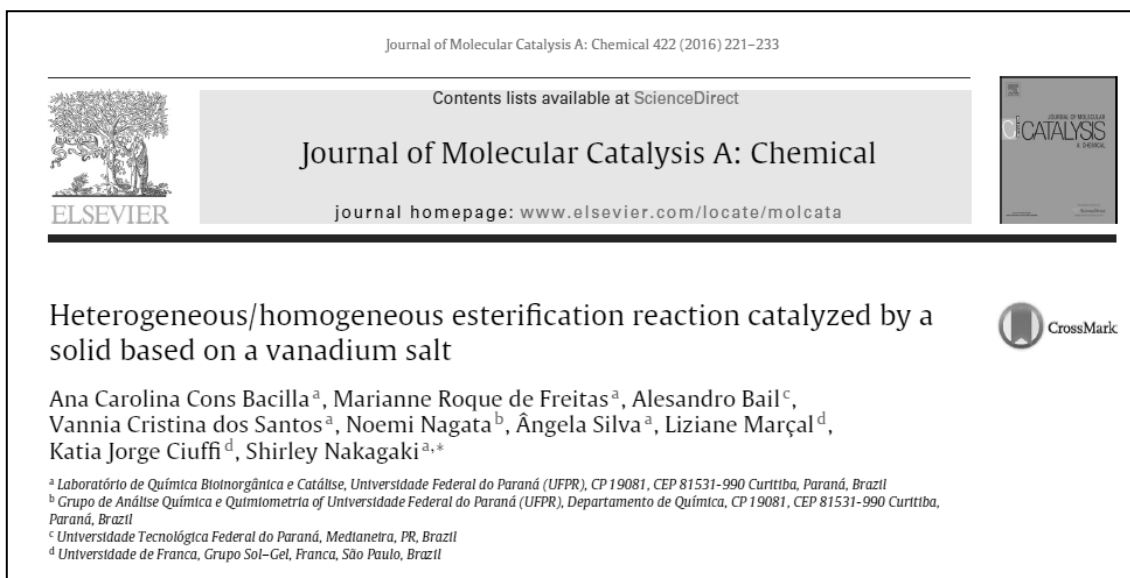
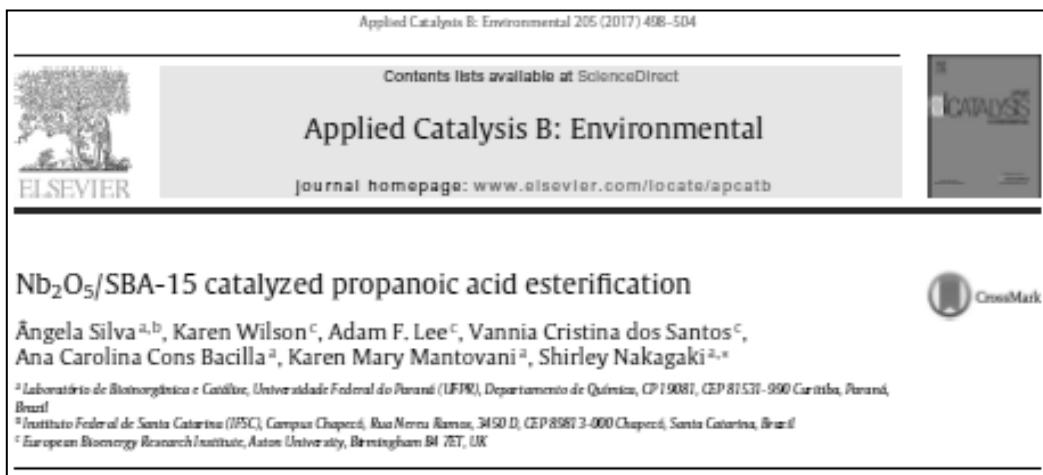
ANEXO 2: DISCIPLINAS CURSADAS

Disciplina	Créditos	Período	Frequência	Conceito
Seminários A	1	1º semestre 2016	91	A
Química Inorgânica Avançada	4	1º semestre 2016	100	A
Métodos Espectroscópicos I	4	1º semestre 2016	100	A
Seminários M2	1	2º semestre 2016	100	A
Química Bioinorgânica e Inorgânica Medicinal	4	2º semestre 2016	100	A
Química Ambiental	4	2º semestre 2016	100	A
Prática de Docência em Química	1	2º semestre 2016	100	A
Introdução à Ciência de Polímeros	4	2º semestre 2016	100	A

ANEXO 3: ARTIGOS PUBLICADOS

i) A. Silva, K. Wilson, A. F. Lee, V. C. dos Santos, A. C. C. Bacilla, K. M. Mantovani, S. Nakagaki, *Applied Catalysis B: Environmental* 205 (2017) 498–504.

ii) A. C. C. Bacilla, M. R. Freitas, A. Bail, V. C. dos Santos, N. Nagata, A. Silva, L. Marçal, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 422 (2016) 221–233.



ANEXO 4: APRESENTAÇÃO DE TRABALHO

“IRONPHTHALOCYANINE BASED SOLIDS AS CATALYSTS FOR OXIDATION AND PHOTOOXIDATION REACTIONS” no formato de painel no Congresso “46th World Chemistry Congress, 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, and IUPAC 49th General Assembly” (Julho/2017)

